

*ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»*

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- МЕХАНИКА. НАУКА В ЛИЦАХ
- МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ И КОНТРОЛЯ
- НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ
- ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
- ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
- ТЕХНОСФЕРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЯ

№ 2 (21), 2019

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит 4 раза в год

Учредитель и издатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Главный редактор – д-р хим. наук, проф. О.Б. Рудаков
Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.Т. Перцев
Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.А. Небольсин
Ответственный секретарь – канд. хим. наук, доц. О.Б. Кукина

Редакционная коллегия:

Д-р техн. наук, проф. Д.Е. Барабаш (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТвГТУ); д-р техн. наук, проф. М.С. Гаркави (г. Магнитогорск, МГТУ им. Г.И. Носова); д-р техн. наук, проф. С.С. Глазков (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р техн. наук, проф. В.Я. Манохин (г. Воронеж, ВГТУ), д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р техн. наук, проф. Ш.М. Рахимбаев (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова); д-р хим. наук, проф. Г.В. Славинская (г. Воронеж, ВГТУ); д-р хим. наук, д-р техн. наук, проф. И.С. Суровцев (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. О.В. Тараканов (г. Пенза, ПГУАС), д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р хим. наук, проф. Е.А. Тутов (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. М.В. Шитикова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. В.П. Ярцев (г. Тамбов, ТГГУ).

В издании публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников ВГТУ и других образовательных, научных, научно-производственных организаций по проблемам химии и физики строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химических методов диагностики, контроля качества и безопасности материалов, применяющихся в строительстве и технике; по техносферной безопасности.

Издание рекомендуется специалистам по промышленному и гражданскому строительству, материаловедцам, технологам, инженерам, научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам и студентам архитектурно-строительных и технических учебных заведений.

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6419
тел.: (473) 2369350, (473) 2717617
E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru, lgkkn@rambler.ru

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2019

СОДЕРЖАНИЕ

МЕХАНИКА. НАУКА В ЛИЦАХ

Шитикова М.В., Рудаков О.Б., Головинский П.А., Суровцев И.С.

Творческое наследие известного российского механика Юрия Алексеевича Россихина... 4

Попов И.И.

О Ю.А. Россихине и его участии в международном российско-тайваньском проекте «Использование дробных операторов Ю.Н. Работнова для описания динамического поведения бетонных конструкций в процессе удара»..... 29

Кумицкий Б.М., Саврасова Н.А.

Деформация свободной поверхности при опорожнении сосудов параболической формы через донные отверстия..... 39

МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ И КОНТРОЛЯ

Черноусова О.В., Рудаков О.Б.

Цифровые изображения в аналитической химии для количественного и качественного анализа 55

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Филатов М.С., Стогней О.В., Копытин М.Н.

Исследование адгезии нанокompозитного покрытия NiO-ZrO₂ к никелевой поверхности..... 126

Свайкат Н., Воробьев А.Ю., Винокурова И.М.

Выращивание нитевидных нанокристаллов кремния с неизменяемым поперечным сечением в сновании..... 137

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Рахимбаев Ш.М., Аниканова Т.В., Погромский А.С.

Теоретическое обоснование регулирования процессов структурообразования газонаполненных систем..... 147

Усачев С.М., Чурсина М.А., Ерочкина А.Д., Мартиросян Т.А.

Подбор состава бетона с комплексными добавками для дорожного строительства..... 162

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Глазков С.С.

Модель взаимодействия формальдегида и этиленгликоля с применением понятия о ключевых веществах..... 173

ТЕХНОСФЕРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЯ

Шуваев Д.И., Букша М.С., Беляев С.Ю.

Способ предотвращения эвтрофикации и восстановления процессов саморегуляции в малых водоёмах (озерах, прудах)..... 190

УДК 531.01

**ТВОРЧЕСКОЕ НАСЛЕДИЕ ИЗВЕСТНОГО РОССИЙСКОГО
МЕХАНИКА ЮРИЯ АЛЕКСЕЕВИЧА РОССИХИНА**

М.В. Шитикова, О.Б. Рудаков, П.А. Головинский, И.С. Суровцев*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, E-mail: rudakov@vgsu.vrn.ru*

Научно-мемориальная статья посвящена творческому наследию известного российского ученого Россихина Ю.А. (14.03.1944 - 29.03.2017). Профессор Россихин Ю.А. – основатель научной школы по динамике материалов и конструкций, изучающей поведение тел, находящихся в экстремальных условиях нагружения. Россихиным Ю.А. были предложены новые инженерные подходы для аналитического решения линейных и нелинейных задач с дробным демпфированием, развита волновая теория удара, разработана оригинальная теория для решения динамических краевых задач упругости для тонких тел, которая учитывает деформации поперечного сдвига и инерцию вращения без дополнительных коэффициентов.

Ключевые слова: строительная механика, механика материалов, механика деформируемого твердого тела, динамическая теория упругости, науковедение

**CREATIVE HERITAGE OF FAMOUS RUSSIAN MECHANICIAN YURI
ALEKSEEVICH ROSSIKHIN**

M.V. Shitikova, O.B. Rudakov, P.A. Golovinsky, I.S. Surovtsev*

**Corresponding author: Rudakov Oleg B., E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru*

This memorial article is devoted to the creative heritage of the famous Russian scientist Rossikhin Yu.A. (14.03.1944 – 29.03.2017). Professor Rossikhin Yu.A. is the Founder of the scientific school on the dynamics of materials and structures under extreme loading conditions. Professor Rossikhin has suggested new engineering approaches for the analytical solution of linear and nonlinear dynamic problems utilizing fractional calculus models, proposed the wave theory of impact, developed an original theory for solving dynamic boundary-value problems of the theory of elasticity for thin bodies, which takes into account transverse shear deformations and rotational inertia without additional coefficients.

Keywords: structural mechanics, mechanics of materials, mechanics of deformable solids, dynamic theory of elasticity



Россихин Ю.А.
14.03.1944 - 29.03.2017

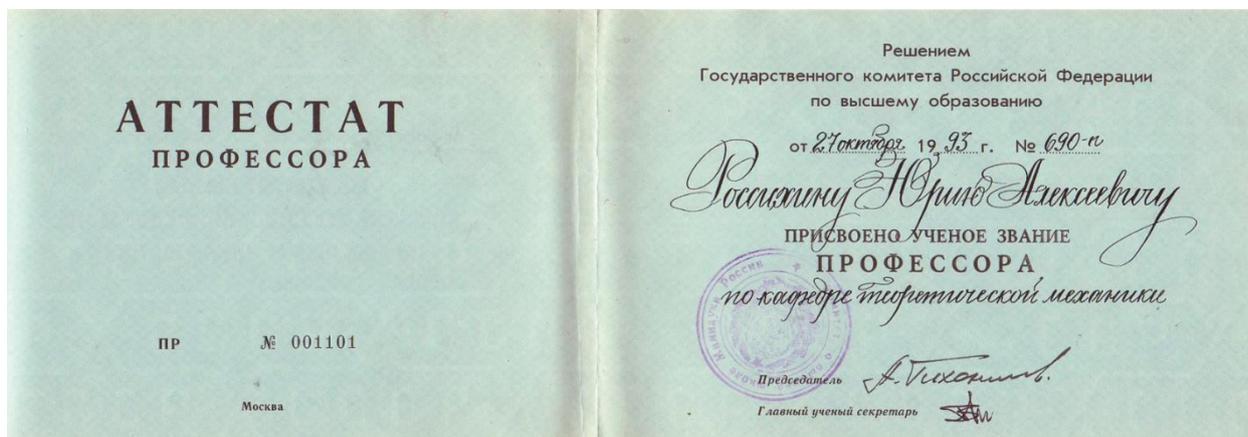
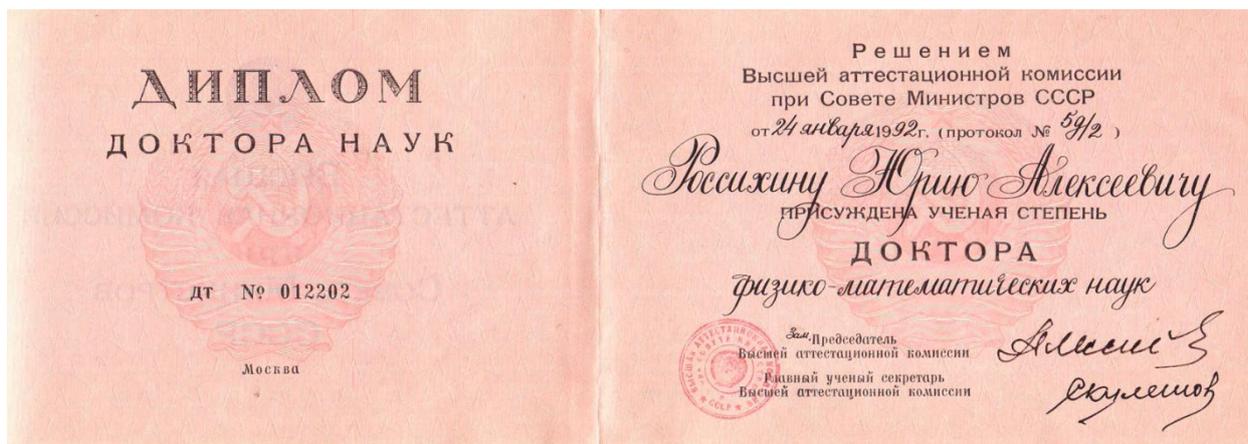
профессором сначала на кафедре теоретической механики, а затем на кафедре прикладной информатики и информационных систем.

В 1966 году Юрий Алексеевич окончил механико-математический

факультет ВГУ. 7 мая 1970 года в Воронежском политехническом институте им была защищена кандидатская диссертация на тему «Динамические задачи линейной вязкоупругости, связанные с исследованием ретардационно-релаксационных спектров» по специальности 01.046 «Физика твердого тела».

В 1991 году Россихин Ю.А. защитил докторскую диссертацию на тему «Методы возмущений в задачах волновой динамики анизотропных тел», специальность – 01.02.04 «Механика деформируемого твердого тела». Решением ВАК СССР от 24 января 1992 года ему присуждена ученая степень доктора физико-математических наук.

В 1974 г ему присуждено ученое звание доцента по кафедре высшей математики, а в 1993 г - ученое звание профессора по кафедре теоретической механики.



Диплом доктора наук и профессора Россихина Ю.А.

Его профессиональную деятельность можно разбить на следующие этапы:

1961-66 гг – студент Воронежского госуниверситета (ВГУ);

1966-67 гг – мл. науч. сотрудник кафедры теории упругости ВГУ;

1967-70 гг – аспирант кафедры теоретической физики Воронежского пединститута;

1970-72 гг – старший преподаватель кафедры теоретической физики Курского пединститута;

1972-74 гг – доцент кафедры высшей математики Воронежского политехнического института;

1975-76 гг – доцент кафедры математического анализа Новозыбковского пединститута;

1977-79 гг – доцент кафедры общей физики Брянского пединститута;

1979-91 гг – доцент кафедры теоретической механики Воронежского инженерно-строительного института (ВИСИ);

1992–2007 гг – профессор кафедры теоретической механики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета (ВИСИ переименован во ВГАСА, Воронежскую архитектурно-строительную академию, в 1994, во ВГАСУ – в 2000 году);

2008-2017 гг – профессор кафедры прикладной информатики и информационных систем в строительстве ВГАСУ (ВГАСУ в 2016 году вошел в состав ВГТУ).



Кафедра теоретической механики. Слева направо: Ю.А. Россихин, А.В. Резунов, М.Н. Кирсанов, В.С. Сафронов, В.П. Беломытцев, Н.Ф. Мочалов, В.Д. Коробкин. Воронеж, 01.05.1985



Кафедра теоретической механики. Слева направо: Ю.А. Россихин, В.Д. Коробкин, А.А. Буренин, А.И. Оселедько, А.В. Резунов, М.Н. Кирсанов, В.С. Сафронов, Н.Ф. Мочалов, М.В. Шитикова. Воронеж, 27.06.1987

1999 – 2017 гг – руководитель научно-исследовательского центра «Фундаментальные исследования в области естественных и строительных наук» при ВГАСУ (ВГТУ);

1996 – 2009 гг – ассоциативный редактор журнала «Applied Mechanics Reviews»;

2000 – 2007 гг – эксперт ИНТАС, Международной Ассоциации содействия сотрудничеству с учеными новых независимых государств бывшего СССР (INTAS – the International Association for the promotion of cooperation with the New Independent States of the former Soviet Union);

2001 – 2017 гг – научный эксперт Японского научно-технического Фонда (JSTF, the Science and Technology Foundation of Japan);

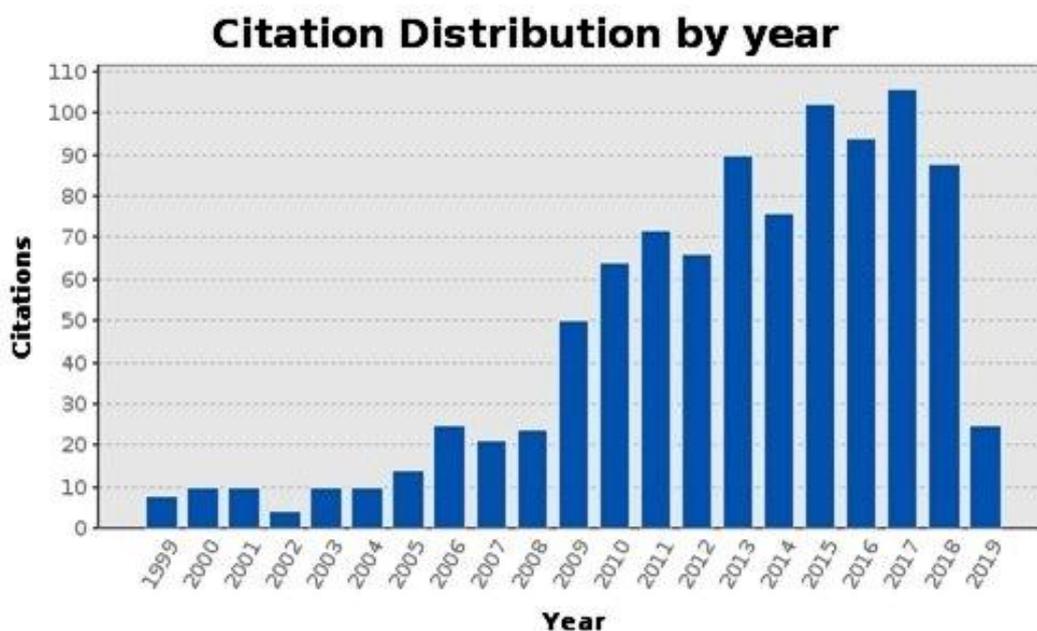
2001 – 2008 гг – федеральный эксперт научно-технической сферы министерства промышленности, науки и технологий РФ;

2016 г. – эксперт РАН.



Сертификат эксперта РАН

Результаты научных исследований Россихина Ю.А. получили международное признание и широко цитируются российскими и зарубежными коллегами. Юрий Алексеевич входит в 1 % наиболее цитируемых учёных в области механики по данным базы Web of Science. Индекс Хирша по этой базе составляет $h=16$, по базе Scopus $h=21$, в РИНЦ $h=30$. Для физико-математических наук это весьма достойные показатели. Ниже на диаграмме представлены данные Web of Science Core Collection о количестве цитирований по годам статей Ю.А. Россихина в высоко рейтинговых переводных и англоязычных научных журналах. Как видим, на сотню статей приходится более 1000 цитирований, причем можно с горечью отметить, что Юрий Алексеевич ушел из жизни практически на пике своей творческой активности и признания его работ научным сообществом.



Распределение цитирований работ Россихина Ю.А. по годам по данным Web of Science Core Collection

Проф. Россихин проявил себя не только как ученый, но и как преподаватель, уделяя большое внимание новому поколению инженеров и молодых ученых. Юрий Алексеевич читал на высоком научно-методическом уровне не только в отечественных вузах, но и зарубежных, следующие курсы:

- теоретическая механика;
- теоретическая физика;
- математический анализ;
- квантовая механика;
- теория упругости;
- механика деформируемого твердого тела;
- волновая динамика;
- механика материалов, свойства которых зависят от времени.

Профессор Юрий Алексеевич Россихин на протяжении всей своей научно-педагогической деятельности вел подготовку научных кадров: под его руководством защищены 15 кандидатских и 2 докторских диссертации, в настоящее время в созданной им научной школе обучаются 7 аспирантов и 1 докторант, лучшие студенты занимаются в студенческом научном обществе. Россихин Ю.А. являлся членом специализированных советов по защите кандидатских и докторских диссертаций.



Выступление научного руководителя проф. Ю.А. Россихина на защите аспиранта Ж.К. Нгензи. Воронеж, 13.01.2016

Начиная с 1993 г. Россихин Ю.А. на реализацию своих проектов и за высокие научные результаты регулярно получал от международных и отечественных научных фондов гранты, научные стипендии и премии.

За вклад в решение ряда важных проблем прикладной математики, механики и физической акустики Юрий Алексеевич был избран членом европейских и американских научных обществ:

- Акустическое общество Америки (Acoustical Society of America);
- Нью-йоркская Академия Наук (the New York Academy of Science);
- Американское общество инженеров-механиков (ASME International);
- Европейское общество механиков (EUROMECH);
- Общество прикладных математиков и механиков Германии и Австрии (GAMM).



Ю.А. Россихин и М.В. Шитикова с тайваньскими студентами. Прага, 2011

Отмечая мировую известность Юрия Алексеевича Россихина, можно утверждать, что он стал признанным ученым в области механики сплош-

ных сред, физической акустики, волновой динамики и динамики строительных конструкций. Он стал известным в мире специалистом по использованию дробного исчисления при анализе динамического поведения материалов, конструкций и их элементов. Именно по этим разделам механики он представлял Россию и отечественную науку в высокорейтинговом журнале по прикладной механике «Applied Mechanics Reviews», являясь его ассоциативным редактором от России.

Профессор Россихин внес существенный вклад в разработку фундаментального научного направления «Исследования динамического поведения твердых деформируемых тел и строительных конструкций, находящихся в экстремальных условиях нагружения», которое продиктовано нуждами военной и космической техники, самолетостроения и потребностями промышленного и гражданского строительства.

Эрудиция и широта научных интересов профессора Юрия Алексеевича Россихина позволили ему развивать несколько научных проблем, при решении каждой из которых им получены весомые результаты:

- предложен новый инженерный подход для аналитического решения линейных и нелинейных задач с дробным демпфированием;
- разработана волновая теория удара по тонким телам на основе применения лучевого метода, с помощью которой был решен ряд сложнейших задач соударения тонких тел с другими телами;
- впервые разработан нелинейный лучевой метод для решения краевых задач в нелинейных упругих и термоупругих средах, приводящих к распространению ударных волн, при помощи которого решен ряд краевых задач, связанных с искривлением лучей и волновых фронтов в процессе деформации твердого тела;
- впервые предложен оригинальный метод для анализа динамического взаимодействия крепи цилиндрической или сферической горной выработки с окружающей внешней средой;
- впервые в инженерной практике разработана методика исследова-

ния нелинейных колебаний висячих мостов, находящихся в условиях внутреннего резонанса, с учетом дробного демпфирования;

- при анализе динамического поведения слабоанизотропных тел был открыт новый тип акустической волны, распространяющейся в двуслойной среде;

- разработан новый подход к исследованию устойчивости пространственных тел при помощи нестационарных поверхностных волн;

- для термоупругих динамических контактных задач впервые получено новое решение типа Даламбера с учетом связанности полей деформации и температуры;

- предложена новая теория для решения динамических краевых задач упругости для тонких тел, которая учитывает деформации поперечного сдвига и инерцию вращения без дополнительных коэффициентов.

Результаты исследований Россихина Ю.А. нашли свое отражение более чем в 400 публикациях, более половины, из которых являются журнальными статьями, опубликованными в ведущих российских академических журналах, которые переведены на английский язык, и в международных англоязычных журналах с высоким импакт-фактором. Эти журналы входят в базы данных Web of Science и Scopus, в перечень изданий ВАК РФ.

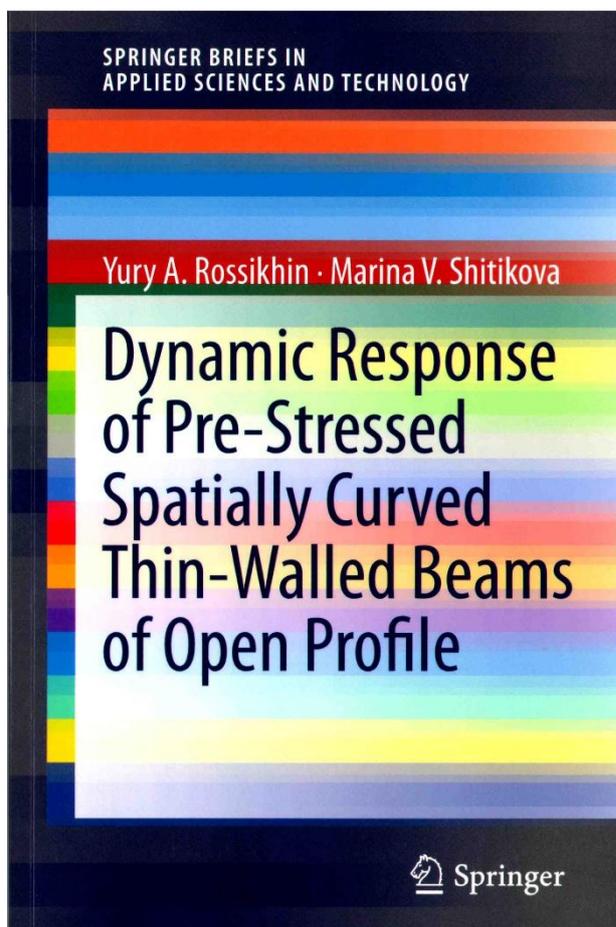
Труды проф. Россихина, как одного из ведущих специалистов в области волновой динамики и динамики строительных конструкций, имеют высокий индекс цитирования. Они используются при чтении различных спецкурсов по волновой динамике в России и за рубежом, ссылки на его работы можно найти во многих монографиях и научных статьях, опубликованных в ведущих рецензируемых международных и российских периодических изданиях. По рейтинговым оценкам различных научных журналов его статьи неоднократно занимали лидирующие позиции как наиболее читаемые.



М.В. Шитикова, Ю.А. Россихин, Маинарди Ф. Санкт-Петербург, 2015

Результаты своих научных исследований Россихин Ю.А. неоднократно докладывал на российских и международных научных форумах в Германии, Австрии, США, Японии, Китае, Бразилии и других странах.

Обобщая мировой уровень науки по своей тематике и собственные многочисленные фундаментальные результаты, Россихин Ю.А. опубликовал 5 больших аналитических обзоров в журналах «Applied Mechanics Reviews» и «The Shock and Vibration Digest» по просьбе их редакций. Подготовка обзоров сочетала в себе монографические исследования, учебно-познавательные аспекты и имела между тем патриотическую направленность, поскольку Россихин Ю.А. отстаивал приоритет русских ученых-механиков в разработке весьма важных проблем.



Монография Россихина Ю.А. и Шитиковой М.В., изданная в «Springer» таеет созданная профессором Юрием Алексеевичем Россихиным научная школа по динамике материалов и конструкций, изучающая поведение тел, находящихся в экстремальных условиях нагружения. Начиная с 1993 года, коллектив школы постоянно получает гранты на проведение научных исследований и для участия в различных международных научных форумах от международного научного фонда и Российского правительства, РФФИ, ДААД, Королевского общества Великобритании, немецкого научного фонда DFG, Тайваньского научного фонда, фонда Фулбрайта. Выполняются научные исследования в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ.

Научная школа проф. Россихина признана одной из ведущих в России в области волновой динамики, а ее деятельность отмечена грантами Президента России для поддержки ведущих научных школ и научных исследований молодых докторов наук, а также стипендиями Президента РФ

Его обобщения по достоинству оценены российским и международным научным сообществом. Например, обзор по приложению дробного исчисления цитировался более 500 раз.

С 1999 г. профессор Юрий Алексеевич Россихин являлся руководителем научно-исследовательского центра «Фундаментальные исследования в области естественных и строительных наук», организованного при ВГАСУ. На базе этого центра плодотворно рабо-

для аспирантов. Научные идеи и результаты профессора Россихина были внедрены в научно-исследовательские разработки ИАПУ ДВО РАН, лаборатории математических проблем геофизики ПОМИ им. В.А. Стеклова РАН и др.

За высокие показатели в научной и педагогической деятельности Россихин Ю.А. трижды, в 1998, 1999 и 2000 годах, становился лауреатом международной программы образования в области точных наук ISSEP. Являлся научным экспертом ИНТАС, Японского научно-технического фонда, федеральным экспертом научно-технической сферы Минобрнауки России.

Многогранная и плодотворная научно-педагогическая деятельность профессора Россихина Ю.А. получила признание, как в России, так и за рубежом. Президиум Российской Академии наук дважды присуждал ему Государственную научную стипендию как выдающемуся ученому России на периоды 1998-2000 и 2000-2003 гг. В 2003 году он награжден нагрудным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации» за заслуги в области образования. В мае 2010 года указом Президента Российской Федерации Ю.А. Россихину было присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки Российской Федерации». В 2016 году он был включен в реестр экспертов Российской академии наук.

Для того чтобы привести весь список публикаций Россихина Ю.А., потребовалось бы издать 50-тистраничную брошюру. Рамки журнальной статьи о персоне ученого не позволяют привести полностью библиографический перечень (этот список находится в редакции журнала и может быть выслан по запросу читателей). В конце статьи приведен список наиболее значимых публикаций Россихина Ю.А., изданных только за последние 5 лет [1-35]. В этот список не вошли многочисленные статьи Россихина Ю.А. в соавторстве с Шитиковой М.В. в фундаментальном издании *Encyclopedia of Continuum Mechanics*, 2019. Springer.



Губернатор Воронежской области А.В. Гордеев вручает нагрудный знак «Заслуженный деятель науки РФ». Празднование 80-летия ВГАСУ. Воронеж, сентябрь 2010

Материалы, включенные в данную статью, фотографии и библиографические данные по трудам Россихина Ю.А. любезно предоставлены Шитиковой Мариной Вячеславовной, его супругой и коллегой, с которой он находился буквально 24 часа вместе ежедневно.

Чтобы лучше охарактеризовать личность Юрия Алексеевича не только как ученого, но и как человека вообще, процитируем высказывание о нем его друга и коллеги профессора ВГТУ Головинского Павла Абрамовича: «Ослабленные расстоянием от Москвы, волны финансирования науки докатились и до Воронежа. Оказалось возможным получать крупные заказы и гранты. Времена изменились, требовались результаты. В нашем вузе наиболее научно продуктивной стала пара докторов наук Ю.А. Россихин и М.В. Шитикова. Юрий Алексеевич был человеком, безусловно, преданным науке, широко известным и все-таки недооценённым, как в собственном университете, так и в стране. При огромных познаниях и индивидуальном

мастерстве, он держался всегда скромно, но при близком общении масштаб его личности и творческих возможностей становился очевиден. Работали эти два доктора наук в паре, будучи супругами. Тандем давал хорошие и обширные результаты в механике деформированного твердого тела. Мне авторы подарили несколько своих обзоров, так что я имел удовольствие собственными глазами убедиться в оригинальности их исследований с применением дробных интегралов. Этот подход, вначале, многим казался искусственным, но постепенно выяснились его глубокие связи с теорией фракталов и открытых систем, где эффекты трения естественно возникают именно в виде подобного интегрального оператора. Нужно было обладать необыкновенно глубокой проницательностью, чтобы разглядеть перспективность этого подхода на столь ранней стадии. Юрий Алексеевич работал всегда без компьютера, используя только карандаш и бумагу, как классический теоретик, а Марина Вячеславовна, кроме научной части, еще готовила тексты на английском, а также занималась всеми организационными вопросами, связанными с оформлением заявок на гранты, общением с зарубежными коллегами и издательствами, а также многочисленными зарубежными поездками. Они создали во ВГАСУ самофинансируемый центр фундаментальных и прикладных исследований, который кроме чисто научной деятельности, обучает научную молодежь со всего мира. Уход Юрия Алексеевича в прошлом году стал для меня личной потерей талантливого и близкого по духу человека, которую ничем не возместить. Нередко, сталкиваясь с новыми обстоятельствами, я думаю, как бы отнесся к ним Юрий Алексеевич, и это помогает принять правильное решение».

Следует добавить, что Юрий Алексеевич жил полноценно и ярко, вел здоровый, спортивный образ жизни, любил природу и путешествия, тонко разбирался в литературе и искусстве, был надежным другом. Среди его личных качеств хотелось бы отметить его прямолинейность, упорство в достижении целей, умение докопаться до самых основ того или иного явления, события.



М.В. Шитикова, Ю.А. Россихин и дочь Лена, Казань, август 2015

Редакционная коллегия журнала «Химия, физика и механика материалов» присоединяется к словам глубокого и искреннего сожаления в связи с годовщиной ухода из жизни Юрия Алексеевича. Мы помним и ценим вклад этого ученого в отечественную и мировую науку. В день его 75-летия у входа в научно-исследовательский центр «Фундаментальные исследования в области естественных и строительных наук», которому присвоено имя проф. Россихина Ю.А., в торжественной обстановке была открыта мемориальная доска, руководство ВГТУ, друзья и коллеги вспоминали совместную работу, отмечали черты Юрия Алексеевича и события в его жизни.

Ниже приведены отклики и высказывания о Юрии Алексеевиче некоторых его иногородних и зарубежных коллег.

My deep condolences for the recent loss of Yuri. I am very sad to hear about these deaths. I knew personally both Yuri ROSSIKHIN and Ali NAYFEH. It is a great lost for Applied Mathematics...

Prof. Francesco Mainardi
University of Bologna, Italy

It is with deep sorrow that I have learned that Yury passed away. We met many times, he always was where you were, and I remember meeting both of you in faraway places, like my native Poland, and even in Taiwan. Both of you are shown in each of the 11 volumes of the Encyclopedia of Thermal Stresses, in a photo taken in Budapest. I mourn his death.

Richard Hetnarski
Encyclopedia of Thermal Stresses, Editor-in-Chief, USA

I am very sad to know that Professor Yury Rossikhin has passed away. He is a great scientist with international influence. I and my group have got much knowledge and insights from his papers and talks. Please accept my condolence for this great loss in our community.

Prof. Wen Chen
Hohai University, China

Please take our deepest condolences. That is very sad news because we lost one of the prominent scientist in the important research branch.

Anatoly Kaminsky and
the personnel of the Fracture Mechanics department
of Institute of Mechanics, Kyiv

I just learned the sad news about Prof. Yuri Rossikhin who passed to a better world due to an instant heart attack. My heartfelt condolences to you and your daughter.

Prof. Ching-Kong Chao, co-author and co-investigator,
RFFI and Taiwan Research Council Joint Projects
National Taiwan University of Science and Technology, Taiwan

I postponed my message to tell you my condolences, as imagine that you got many letters to answer but these days are too heavy for that! I invite you to prepare and send me some short memorial notes for Y. Rossikhin and A. Nayfeh. I can put them in Ed. Note of No 2, that should be completed very-very soon!

Virginia Kirriakova
Fractional Calculus and Applied Analysis,
Editor-in-Chief, Bulgaria

I am very sorry to hear that. I was about to write him that I do not have a control over the decisions made by guest editors of special issues and I was going to look at his paper. Please, accept my condolences.

Yalchin Efendiev
Prof. Texas University, USA

I am very sad to hear such a very bad news...I know very well the huge contributions of Professor Yury Rossikhin in the area of fractional calculus and its applications. If I can help you with anything please let me know...

Distinguished Prof. Dumitru Baleanu, Turkey

With great sadness, I am receiving the news of your husband's death. Following his funeral, I present to you, his family and all Russian, all my condolences and sincere sympathy. I ask our God to inhabit him in the paradise, and to provide you all the patience on his eternal departure. This is the case of the world, all of us will be passed away. I have to be solitary with your sadness. Meanwhile, I am so sorry that this death followed an Out Scope paper, Prof. Rossikhin value is more important than any paper or journal. Please be patient, this is the life, and we all are waiting our turn.

Amar Debbouche, Nigeria

A complicated day it seems. As far as I know, today also passed away Prof. Ali Nayfeh.

Jose Antonio Tenreiro Machado, Portugal

My condolence! FCAA should have an editorial piece for the memory.

Yang Quan Chen
School of Engineering, University of California, USA

...Трудно найти подходящие слова соболезнования. Испытал шок и не мог работать целый день. Столь неожиданно и столь болезненно. Утрата незаменима, но требуется жить.

Профессор Анатолий Александрович Буренин
Член-кор. РАН, Комсомольск-на-Амуре

Примите наши самые искренние соболезнования. Благодаря своим незаурядным качествам и таланту он совершил гигантский прорыв в мировую науку. Мы всегда будем помнить о нем.

Проф. Геннадий Михайлович Куликов
Тамбовский Государственный технический университет

Я чрезвычайно благодарен Юре и Вам за тот импульс, который Вы передали моей карьере на ее заре; Юра навсегда останется в моей памяти.

Gregory Berkolaiko
Prof. of Mathematics, Texas University, USA

Уважаемая Марина Вячеславовна, примите самые глубокие и искренние соболезнования.

Prof. Sergei Bosiakov,
Department Of Theoretical and Applied Mechanics
Belarussian State University, Minsk, Belarus

**Библиографический список основных научных работ
за 2015-2019 годы, проиндексированных в международных
базах данных Web of Science и Scopus (References)**

1. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. Nonlinear dynamic response of a fractionally damped cylindrical shell with a three-to-one internal resonance // Applied Mathematics and Computation, 2015, Vol. 257, P. 498-525, DOI:10.1018/j.amc.2015.01.018.
2. Chang T.-K., Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Chao C.-K., Impact response of a fractionally damped spherical shell // Journal of Mechanics, 2015, Vol. 31, № 1, P. 47-53, DOI:10.1007/jmech.2014.58.
3. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., J.C. Ngenzi, A new approach for studying non-linear dynamic response of a thin plate with internal resonance in a fractional viscoelastic medium // Shock and Vibration, 2015, Vol. 2015, Article ID 795606, 28 p., DOI:10.1155/2015/795606.

4. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Muhammed Salih Kh. The impact induced 3:1 internal resonance in nonlinear doubly curved shallow panels with rectangular platform // WSEAS Transactions on Applied and Theoretical Mechanics, 2015, Vol. 10, P. 117-134.

5. Popov I.I., Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Chang T.-P. Impact response of a viscoelastic beam considering the changes of its microstructure in the contact domain // Mechanics of Time-Dependent Materials, 2015, Vol. 19(4), P. 455-481, DOI: 10.1007/s1043-015-92739.

6. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Ngenzi J.C. Phenomenological analysis of the additive combinational internal resonance in nonlinear vibrations of fractionally damped thin plates // WSEAS Transactions on Applied and Theoretical Mechanics, 2015, Vol. 10, P. 260-276.

7. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Muhammed Salih Kh. Analysis of the impact-induced two-to-one internal resonance in nonlinear doubly curved shallow panels with rectangular platform // International Journal of Mechanics, 2015, Vol.9, P. 329-342.

8. Rossikhin Y.A., Shitikova M.V. Transient wave velocities in prestressed thin-walled beams of open profile with Cosserat-type micro-structure. Composites Part B: Engineering, 2015, Vol. 83, P. 323-332, DOI:10.1016/j.compositesb. 2015.07007.

9. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. A new approach for studying nonlinear dynamic response of a thin fractionally damped plate with 2:1 and 2:1:1 internal resonances // «Shell and Membrane Theories in Mechanics and Biology: From Macro- to Nanoscale Structures», Eds H. Altenbach and G.I. Mikhasev). Advanced Structured Materials, 2015, Vol. 45, Chapter 15, P. 267-288, Springer, Berlin-Hiedelberg, DOI:10.1007/978-3-319-025530-3_15.

10. Shitikova M.V., Rossikhin Yu.A. A new approach for studying nonlinear dynamic response of a thin fractionally damped cylindrical shell with internal resonances of the order of ε // «Shell and Membrane Theories in Mechanics and Biology: From Macro- to Nanoscale Structures», H. Altenbach and G.I Mikhasev, Eds) Advanced Structured Materials, 2015, Vol. 45, Chapter 17,

P. 301-321, Springer, Berlin-Hiedelberg, DOI:10.1007/978-3-319-025530-3_17.

11. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. Features of fractional operators involving fractional derivatives and their applications to the problems of mechanics of solids // «Fractional Calculus: History, Theory and Applications», R. Daou and M. Xavier, (Eds) Chapter 8, Nova Science Publishers, New York, 2015, P. 165-226, ISBN: 978-1-63463-233-1.

12. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. Analysis of non-linear vibrations of a fractionally damped cylindrical shell under the conditions of combinational internal resonance // «Computational Problems in Science and Engineering», N. Mastorakis et al. (eds.). Chapter 3, Springer International Publishing Switzerland, 2015, Lecture Notes in Electrical Engineering, Vol. 343, P. 59-107, DOI:10.1007/978-3-319-1576-8_3.

13. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. Dynamic response of a viscoelastic plate impacted by an elastic rod // Journal of Vibration and Control, 2016. Vol.22, № 8, P. 2019-2031, DOI: 10.1177/1077546314563131.

14. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Krusser A.I. To the question on the correctness of fractional derivative models in dynamic problems of viscoelastic bodies // Mechanics Research Communications, Vol. 77, P. 44-49, 2016. DOI:10.1016/j.mechrescom.2016.09.002.

15. Shitikova M.V., Rossikhin Yu.A., Ngenzi J.C. Fractional calculus application in problems of non-linear vibrations of thin plates with combinational internal resonances // Procedia Engineering, Vol.144, P. 849-858, 2016. DOI:10.1016/j.proeng.2016.05.099.

16. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Meza M.G. Estrada, Impact response of a Timoshenko-type viscoelastic beam considering the extension of its middle surface // SpringerPlus, Vol. 5(1), 2016. Article ID 206, P. 1-18, DOI:10.1186/s40064-016-1751-2.

17. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Manh D.T. Modelling of the collision of two viscoelastic spherical shells // Mechanics of Time-Dependent Materials, Vol. 20(4), P. 481-509, 2016. DOI: 10.1007/s11043-016-9308-x.

18. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Meza M.G. Estrada, Modeling of the impact response of a beam in a viscoelastic medium // *Applied Mathematical Sciences*, Vol. 10, No. 49, 2016. P. 2471-2481, DOI:10.12988/ams.2016.66186.

19. Rossikhin Yu.A., Shitikov V.V. The hyperbolic model with a small parameter for studying the process of impact of a thermoelastic rod against a heated rigid barrier // *Applied Mathematical Sciences*, Vol. 10, No. 41-44, 2016. P. 2037-2050, DOI: 10.12988/ams.2016.64157.

20. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Trung P.T. Analysis of the viscoelastic sphere impact against a viscoelastic Uflyand-Mindlin plate considering the extension of its middle surface // *Shock and Vibration*, Vol. 2017, Paper ID 5652023, 2017. DOI:10.1155/2017/5652023.

21. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. A new approach for studying the transient response of thin-walled beams of open profile with Cosserat-type micro-structure // *Composite Structures*, Vol. 169, P. 153-166, 2017. DOI:10.1016/j.compstruct.2017.01.053.

22. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Manh D.T. Comparative analysis of two problems of the impact interaction of rigid and viscoelastic spherical shells // *International Journal of Mechanics*, 2017. Vol. 11, P. 6-11.

23. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Trung P.T. Impact of a viscoelastic sphere against an elastic Kirchhoff-Love plate embedded into a fractional derivative Kelvin-Voigt medium // *International Journal of Mechanics*, 2017. Vol. 11, P. 58-63.

24. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Trung P.T. Low-velocity impact response of a pre-stressed isotropic Uflyand-Mindlin plate // *ITM Web of Conferences*, Vol. 9, 2017. Article ID 03005, DOI: 10.1051/itmconf/20170903005.

25. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Popov I.I. Dynamic response of a viscoelastic beam impacted by a viscoelastic sphere // *Computers and Mathematics with Applications*, 2017. Vol. 73(6), P. 970-984. DOI: 10.1016/j.camwa.2016.05.009.

26. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. Features of fractional operators involv-

ing fractional derivatives and their applications to the problems of mechanics of solids // *Mathematical Research Summaries* (M.A. Rowe, Editor), 2017. Vol. 1, P. 177-178, ISBN: 978-1-53612-021-9, Nova Science Publishers, New York.

27. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Muhammed Saleh Khalid J.M. Impact-induced internal resonance phenomena in nonlinear doubly curved shallow shells with rectangular base // *Analysis and Modelling of Advanced Structures and Smart Systems* (Altenbach H., Carrera E., Kulikov G., eds) Springer, Singapore, 2018 / *Advanced Structured Materials*, Vol. 81, P. 149-189, DOI:10.1007/978-981-10-6895-9_8.

28. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. Soliton-like Solutions in the Problems of Vibrations of Nonlinear Mechanical Systems: Survey // *Nonlinear Systems - Modeling, Estimation, and Stability*, Chapter 4, P. 65-87, 2018, InTechOpen Publisher, DOI: 10.5772/intechopen.74434.

29. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. Transient wave propagation in Cosserat-type shells // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 163, P. 145-149, DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.11.037.

30. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. Transient waves propagation in the Mindlin microelastic medium // *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 2019. DOI: 10.1080/15376494.2018.1524033.

31. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V., Shitikov V.V. Ray expansion theory in the problem of impact of a thermoelastic rod against a heated wall // *Journal of Thermal Stresses*, 2019. Vol. 42(1), P. 65-72. DOI: 10.1080/01495739.2018.1527663.

32. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. Fractional calculus models in dynamic problems of viscoelasticity // In: *Handbook of Fractional Calculus with Applications. Volume 7: Applications in Engineering, Life and Social Sciences, Part A*, (D. Baleanu, A.M. Lopes, Eds.), 2019. De Gruyter, DOI: 10.1515/9783110571905-008.

33. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. Fractional calculus in structural mechanics // In: *Handbook of Fractional Calculus with Applications. Volume 7: Applications in Engineering, Life and Social Sciences, Part A*, (D. Baleanu,

A.M. Lopes, Eds.), 2019. De Gruyter, DOI: 10.1515/9783110571905-009.

34. Krusser A.I., Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. Impact response of a nonlinear viscoelastic auxetic plate // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2019. Vol. 489, PaperID 012038, IOP Publishing, DOI:10.1088/1757-899X/489/1/012038.

35. Ajeneza O., Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. Mathematical model of the impact response of a linear viscoelastic auxetic plate // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2019. Vol. 489, PaperID 012001, IOP Publishing, DOI:10.1088/1757-899X/489/1/012001.

Шитикова Марина Вячеславовна – д-р физ.-мат. наук, профессор, руководитель научного центра по фундаментальным исследованиям в области естественных и строительных наук имени Заслуженного деятеля науки РФ Россихина Ю.А. Воронежского государственного технического университета

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Головинский Павел Абрамович – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры инноватики и строительной физики Воронежского государственного технического университета

Суровцев Игорь Степанович – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой инноватики и строительной физики Воронежского государственного технического университета

УДК 69.07

**О Ю.А. РОССИХИНЕ И ЕГО УЧАСТИИ В МЕЖДУНАРОДНОМ
РОССИЙСКО-ТАЙВАНЬСКОМ ПРОЕКТЕ «ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ДРОБНЫХ ОПЕРАТОРОВ Ю.Н. РАБОТНОВА ДЛЯ ОПИСАНИЯ
ДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ БЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ
В ПРОЦЕССЕ УДАРА»**

И.И. Попов

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

Адрес для переписки: Попов Иван Иванович, E-mail: ipopov@vgasu.vrn.ru

Данная статья посвящена светлой памяти великого российского ученого, Заслуженного деятеля науки РФ, доктора физико-математических наук, профессора Ю.А. Россихина. В статье приводятся воспоминания ученика Юрия Алексеевича о своем научном наставнике, сыгравшем большую роль в его профессиональной и научной жизни.

Ключевые слова: вязкоупругость, дробные производные, оператор Работнова, параметр дробности

**ON YU.A. ROSSIKHIN AND HIS PARTICIPATION IN A JOINT
RUSSIAN AND TAIWANESE RESEARCH PROJECT «APPLICATION
OF RABOTNOV'S FRACTIONAL OPERATORS FOR THE
DESCRIPTION OF BEHAVIOR OF CONCRETE STRUCTURES
DURING IMPACT»**

I.I. Popov

*Voronezh state technical university,
Russian Federation, 394006, Voronezh, 20-letiya October St., 84*

Corresponding author: Popov Ivan Ivanovich, E-mail: ipopov@vgasu.vrn.ru

The recent paper is devoted to the bright memory of a great Russian Scientist, Honored Scientist of the Russian Federation Professor Yuri Rossikhin, Doctor of Physical and Mathematical Sciences. Author's memories of Professor Rossikhin, who being his research advisor, has made an immense contribution to the author's scientific and professional life, are mentioned.

Keywords: viscoelasticity, fractional derivatives, operator Rabotnova, divisibility parameter

Введение. 29 марта 2017 года скорпостижно ушел из жизни великий российский ученый, заслуженный деятель науки РФ, доктор физико-математических наук, профессор Россихин Юрий Алексеевич, который был научным руководителем автора на протяжении семи лет и сыграл большую роль в его профессиональной и научной жизни.

Основные направления научной деятельности Ю.А. Россихина и их практическая реализация

Юрий Алексеевич занимался решением наиболее актуальных фундаментальных задач в области механики деформируемого твердого тела, строительной механики, динамики сооружений, волновой динамики, акустики, реологии. Он опубликовал более 400 работ в ведущих мировых изданиях [1], в том числе, в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus.

Юрий Алексеевич был не только великим ученым, но и талантливым учителем и научным руководителем. Под его научным руководством ежегодно защищались аспиранты, а на базе Воронежского государственного

архитектурно-строительного университета была создана целая научная школа, в настоящее время именуемая «Международный научный центр по фундаментальным исследованиям в области естественных и строительных наук имени профессора Ю.А. Россихина». В научно-исследовательской деятельности центра решаются самые актуальные научные задачи в рамках реализации отечественных и зарубежных научно-исследовательских проектов, и грантов при поддержке Министерства Науки и высшего образования Российской Федерации, Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда и других российских и международных научных фондов.

Одним из ярких примеров реализации научных идей Юрия Алексеевича в международном сотрудничестве стал совместный Российско-Тайваньский проект «Использование дробных операторов Ю.Н. Работнова для описания динамического поведения бетонных конструкций в процессе удара», поддержанный РФФИ, грант № 14-08-92008-ННС-а и Национальным научным фондом Тайваня, грант NSC 103-2923-E-011-002-MY3.

Основной целью проекта был анализ ударного взаимодействия вязкоупругих балок, уравнения движения которых описываются при помощи моделей Бернулли-Эйлера или Тимошенко с наследственным ядром Ю.Н. Работнова, учитывающим эффект старения бетона, с жесткими, упругими и вязкоупругими телами конечных размеров.

Проект выполнялся двумя научно-исследовательскими командами: российской и тайваньской. Российская сторона занималась теоретическими исследованиями, в то время как тайваньская – экспериментальными.

В ходе реализации проекта разработана современная теория безразмерных операторов Ю.Н. Работнова. Для этих операторов доказана теорема умножения, получены новые формулы и для сумм операторов, ранее не опубликованные в литературе [2, 3].

Показана связь безразмерных операторов Ю.Н. Работнова с простейшими моделями вязкоупругости с дробными производными. Проведен

асимптотический анализ простейших моделей при стремлении параметра дробности (порядок дробного оператора) к нулю и к единице [2].

Впервые разработана теория удара по вязкоупругим балкам, свойства которых описываются дробными операторами Ю.Н. Работнова. Решение задач ударного взаимодействия вязкоупругих тел связано с трудностью расшифровки операторов, входящих в оператор цилиндрической жесткости и оператора контактного взаимодействия вязкоупругих тел, поскольку, даже отталкиваясь от модели стандартного тела с дробными производными мы, приходим в процессе расшифровки операторов к обобщенной модели Работнова, содержащей сумму дробных операторов Работнова с одним и тем же показателем дробности.

Разработана теория удара по вязкоупругим балкам типа Бернулли-Эйлера, коэффициенты Пуассона и модули Юнга, которых являются операторами типа Работнова, а объемный модуль согласно экспериментальным данным принимался константой. В качестве ударника использовался шар или длинный цилиндрический стержень с закругленным или плоским торцом, при этом материал ударника может быть жестким, упругим или вязкоупругим [2].

Разработана теория удара по вязкоупругим балкам типа Бернулли-Эйлера, коэффициенты Пуассона и модули Юнга, которых являются операторами типа Работнова, а объемный модуль согласно экспериментальным данным принимался константой. В качестве ударника использовался шар или длинный цилиндрический стержень с закругленным или плоским торцом, при этом материал ударника может быть жестким, упругим или вязкоупругим.

Получила дальнейшее развитие волновая теория удара по вязкоупругой балке типа Тимошенко, при этом в качестве ударника использовался либо шар либо длинный цилиндрический стержень с закругленным или плоским торцом, при этом материал ударника может быть жестким, упругим или вязкоупругим [3]. Были изучены следующие математические модели:

а) без учета объемной релаксации, когда коэффициент Пуассона и модуль Юнга материала балки являются дробными операторами типа Работнова, а объемный модуль принимается константой;

б) с учетом объемной релаксации материала балки, когда вязкоупругие операторы Ламе задаются с помощью дробных операторов Работнова. Было показано, что учет объемной релаксации даже в простейшем случае жесткого ударника приводит к значительному увеличению объема вычислений, что может быть оправдано только в том случае, когда объемная релаксация сравнима по величине со сдвиговой релаксацией.

Разработанная в ходе выполнения проекта современная теория безразмерных операторов Ю.Н. Работнова дробного порядка была применена для решения задачи об ударе упругого шара по вязкоупругой балке Тимошенко с учетом растяжения ее срединной поверхности. Проведен асимптотический анализ предложенной модели при стремлении параметра дробности (порядок дробного оператора) к нулю и к единице. Такая постановка задачи позволяет исследовать динамическое поведение предварительно напряженной вязкоупругой балки и ее динамическую устойчивость на ударные воздействия.

Совместно с тайваньскими коллегами были проведены экспериментальные исследования ударного взаимодействия прямоугольного стального стержня с плоским торцом и стального шарика с бетонной балкой, поведение которой моделировалось уравнениями типа Бернулли-Эйлера или типа Тимошенко. Бетон моделировался как вязкоупругий материал. Наличие параметра дробности γ в операторах Работнова позволило учесть микроструктурные изменения бетона со временем. Ввиду того, что старение бетона ведет к уменьшению параметра дробности γ ($0 < \gamma \leq 1$), этот процесс, в свою очередь, приводит к увеличению зоны повреждения материала под ударным воздействием [4]. Измерение внутреннего трения с использованием метода возмущенного импульса позволяет определить действительную и мнимую части комплексного модуля упругости и построить векторные

диаграммы как основной инструмент для определения параметра дробности бетона и его изменения с течением времени [5]. На основании экспериментальных данных, полученных в результате теста балок на удар, были получены значения максимальной контактной силы и продолжительности контактного взаимодействия для разных возрастов материала.

Исследования были проведены при различных возрастах бетона: 7, 14, 28, 56, 91 и 182 дня. Установлено, что наиболее существенные изменения исследуемых параметров происходят в раннем возрасте бетона, до 28 дней, затем данные процессы замедляются. Среднее значение максимума контактной силы увеличивается на 20,34 %, а среднее времени контакта уменьшается на 23,71 %. Это связано со структурными изменениями бетона со временем: материал утрачивает вязкость, наращивая упругие свойства. При этом происходит снижение величины внутреннего трения материала, а, следовательно, и диссипации энергии удара, что является причиной сокращения времени контакта и увеличения контактной силы [6].

Теоретические модели, разработанные в ходе выполнения проекта, были подтверждены экспериментальными результатами. Опытным путем было установлено, что параметр дробности γ действительно варьируется в интервале от нуля до единицы и уменьшается в процесс старения бетона [7]. Определение контактной силы позволяет вычислить контактное напряжение, что, в свою очередь, позволяет сравнить контактное напряжение с расчетным сопротивлением бетона и установить степень возможного повреждения материала балки в зоне контактного взаимодействия. Было показано, что предложенный аналитический метод расчета хорошо согласуется с экспериментальными данными и может быть применен в инженерной практике.

Юрий Алексеевич Россихин, будучи руководителем российской научно-исследовательской группы, внес существенный вклад не только в теоретическую часть проекта, но и стал идейным вдохновителем для тайваньской команды ученых, занимающихся экспериментальными исследования-

ми. Автору данной статьи, как аспиранту и ученику Юрия Алексеевича, посчастливилось работать в данном проекте в составе зарубежной исследовательской группы и получить бесценный опыт ведения научных исследований на международном уровне. И это было бы невозможно без неоценимого вклада профессора Россихина в данный проект, в рамках реализации которого автором под научным руководством Юрия Алексеевича была защищена диссертация доктора философии (PhD) в области технических наук (фото см. рис. 1).



Рис. 1. Фото с защиты диссертации PhD Попова И.И., ученика Ю.А. Россихина:
Национальный Тайваньский технический университет, г. Тайбей, Тайвань,
12 июля 2016 года

Заключение. Ю.А. Россихин оставил после себя большой след в науке, его дело продолжается и процветает в его учениках и последователях, развивающих его научные идеи. Память об этом великом ученом продолжает жить не только в сердцах людей, но и в мировой науке.

Список литературы

1. M.V. Shitikova. Wave theory of impact and Professor Yury Rossikhin contribution in the field (A Memorial Survey) / M.V. Shitikova // Journal of Materials Engineering and Performance. 2019. Vol. 28, Issue 6, P. 1-13.
2. I.I. Popov. Impact response of a viscoelastic beam considering the changes of its microstructure in the contact domain / I.I. Popov, Yu.A. Rossikhin, M.V. Shitikova, T.P. Chang // Mechanics of Time-Dependent Materials. 2015. Vol. 19, Issue 4. P. 455-481.
3. Yu.A. Rossikhin. Dynamic response of a viscoelastic beam impacted by a viscoelastic sphere / Yu.A. Rossikhin, M.V. Shitikova, I.I. Popov // Computers and Mathematics with Applications. 2017. Vol. 13, Issue 6. P. 970-984.
4. I.I. Popov. Experimental study of concrete aging effect on the contact force and contact time during the impact interaction of an elastic rod with a viscoelastic beam / I.I. Popov, T.P. Chang, Yu.A. Rossikhin, M.V. Shitikova // Journal of Mechanics. 2017. Vol. 33, Issue 3. P. 317-322.
5. I.I. Popov. Application of impulse excitation technique to investigation of concrete damping and its changes at early ages / I.I. Popov, T.P. Chang, Yu.A. Rossikhin, M.V. Shitikova // 2016 International Conference on Informatics, Management Engineering and Industrial Application (IMEIA 2016), ISBN: 978-1-60595-345-8, Phuket, Thailand, April 24-25. 2016. P. 339-343.
6. I.I. Popov. Study of concrete aging effect on the contact force and the contact time during the impact of an elastic sphere upon a viscoelastic beam / I.I. Popov, T.P. Chang, Yu.A. Rossikhin, M.V. Shitikova // International Conference on Advanced Materials Science and Environmental Engineering (AMSEE 2016), Advances in Engineering Research, ISBN 978-94-6252-209-1, ISSN 2352-5401, Chiang Mai, Thailand, June 26-27. 2016. P. 175-177.
7. I.I. Popov. Experimental identification of the fractional parameter for a viscoelastic model of concrete at different ages based on the Impulse Excitation Technique / I.I. Popov, Yu.A. Rossikhin, M.V. Shitikova // CD Abstracts of the

13th International Conference on Vibration Problems, ICOVP 2017, 29th November – 2nd December, 2017, Indian Institute of Technology Guwahati, India.

References

1. M.V. Shitikova. Wave theory of impact and Professor Yury Rossikhin contribution in the field (A Memorial Survey) / M.V. Shitikova // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019. Vol. 28, Issue 6, P. 1-13.

2. I.I. Popov. Impact response of a viscoelastic beam considering the changes of its microstructure in the contact domain / I.I. Popov, Yu.A. Rossikhin, M.V. Shitikova, T.P. Chang // *Mechanics of Time-Dependent Materials*. 2015. Vol. 19, Issue 4. P. 455-481.

3. Yu.A. Rossikhin. Dynamic response of a viscoelastic beam impacted by a viscoelastic sphere / Yu.A. Rossikhin, M.V. Shitikova, I.I. Popov // *Computers and Mathematics with Applications*. 2017. Vol. 13, Issue 6. P. 970-984.

4. I.I. Popov. Experimental study of concrete aging effect on the contact force and contact time during the impact interaction of an elastic rod with a viscoelastic beam / I.I. Popov, T.P. Chang, Yu.A. Rossikhin, M.V. Shitikova // *Journal of Mechanics*. 2017. Vol. 33, Issue 3. P. 317-322.

5. I.I. Popov. Application of impulse excitation technique to investigation of concrete damping and its changes at early ages / I.I. Popov, T.P. Chang, Yu.A. Rossikhin, M.V. Shitikova // *2016 International Conference on Informatics, Management Engineering and Industrial Application (IMEIA 2016)*, ISBN: 978-1-60595-345-8, Phuket, Thailand, April 24-25. 2016. P. 339-343.

6. I.I. Popov. Study of concrete aging effect on the contact force and the contact time during the impact of an elastic sphere upon a viscoelastic beam / I.I. Popov, T.P. Chang, Yu.A. Rossikhin, M.V. Shitikova // *International Conference on Advanced Materials Science and Environmental Engineering (AMSEE 2016)*, *Advances in Engineering Research*, ISBN 978-94-6252-209-1, ISSN 2352-5401, Chiang Mai, Thailand, June 26-27. 2016. P. 175-177.

7. I.I. Popov. Experimental identification of the fractional parameter for a viscoelastic model of concrete at different ages based on the Impulse Excitation Technique / I.I. Popov, Yu.A. Rossikhin, M.V. Shitikova // CD Abstracts of the 13th International Conference on Vibration Problems, ICOVP 2017, 29th November – 2nd December, 2017, Indian Institute of Technology Guwahati, India.

Попов Иван Иванович – PhD, директор центра публикационной активности Воронежского государственного технического университета

УДК 532.5

**ДЕФОРМАЦИЯ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
ПРИ ОПОРОЖНЕНИИ СОСУДОВ ПАРАБОЛИЧЕСКОЙ
ФОРМЫ ЧЕРЕЗ ДОННЫЕ ОТВЕРСТИЯ**

Б.М. Кумицкий¹, Н.А. Саврасова²

¹Воронежский государственный технический университет,

Российская Федерация, 394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84

¹Адрес для переписки: Кумицкий Борис Михайлович, E-mail:boris-kum@mail.ru

²Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,

Российская Федерация, 394064 г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, д. 54 «А»

²Адрес для переписки: Саврасова Наталья Александровна,

E-mail: savrasova-nataly@mail.ru

В работе рассматривается осесимметричное опорожнение емкости формы параболоида вращения, предварительно заполненной невязкой жидкостью. Важность данной проблемы определяет возможность установления связи между физическим содержанием процесса истечения и геометрией резервуара, которая включает в себя экономическую составляющую. Кроме того исследовательский интерес представляет (наблюдаемая в практике использования и теоретически подтвержденная) особенность истечения: при опорожнении сосудов параболической формы уровень свободной поверхности снижается равномерно. Для объяснения такой аномалии и получения аналитических зависимостей основных параметров истечения предложена гидродинамическая модель, в основе которой лежит представление о движении частиц жидкости по искривленным трубкам тока. Они полностью заполняют осесимметричный поток в параболоиде, имеют кривизну, увеличивающуюся от оси симметрии к стенке сосуда и ограничены свободной поверхностью и плоскостью донного отверстия. Установлено, что в результате такого представления на частицу жидкости в месте искривления трубки тока действует

сила, расположенная в плоскости закругления, перпендикулярная оси трубки и направленная к центру кривизны. Причиной возникновения этой силы может быть только разность давлений на противоположных сторонах трубки в плоскости закругления. Это приводит к тому, что осевая составляющая скорости течения жидкости распределяется по поперечному сечению резервуара неравномерно, увеличиваясь от стенки к оси симметрии, а свободная поверхность деформируется («прогибается»). Получены аналитические зависимости основных гидродинамических характеристик истечения, в том числе формула скорости снижения уровня жидкости, а также алгебраическое уравнение деформированной свободной поверхности.

Ключевые слова: гидродинамическая модель, трубка тока, параболоид вращения, истечение

DEFORMATION OF A FREE SURFACE WHEN VAPORATING A PARABOLIC-SHAPED VESSELS THROUGH BOTTOM HOLES

B.M. Kumitsky¹, N.A. Savrasova²

*¹Voronezh State Technical University, Russian Federation,
394006, Voronezh, ul. 20th anniversary of October, 84*

¹Corresponding author: Boris M. Kumitsky, E-mail: boris-kum@mail.ru

*²Military Educational and Scientific Center of the Air Force
«N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy»,*

Russian Federation, 394064, Voronezh, ul. Old Bolsheviks, 54 «A»

²Corresponding author: Natalya A. Savrasova, E-mail: savrasova-nataly@mail.ru

The work deals with the axisymmetric emptying of the capacity of the shape of a paraboloid of rotation. The importance of this problem is to establish a link between the contents of the outflow process and the reservoir geometry. An interesting feature of the expiration: when emptying vessels of a parabolic shape, the level of the free surface decreases uniformly. To explain this anomaly and to obtain analytical dependencies of the main parameters of the outflow, a hydrodynamic model is proposed, which is based on the idea of the movement of fluid

particles along curved current tubes. They completely fill the paraboloid and are bounded by the free surface and the plane of the bottom hole. It was established that as a result of such a representation, a force acts on the fluid particle at the site of curvature of the tube, which is perpendicular to the axis of the tube and directed toward the center of curvature. The reason for the emergence of this force can only be the pressure difference on opposite sides of the tube in the plane of rounding. This leads to the fact that the axial component of the flow velocity of the fluid is distributed unevenly over the cross section of the reservoir, increasing from the wall to the axis of symmetry, and the free surface is deformed («bends»). We obtained the analytical dependences of the main hydrodynamic characteristics of the outflow, including the formula for the rate of decrease in the level of a liquid, as well as the algebraic equation of the deformed free surface.

Keywords: hydrodynamic model, current tube, rotation paraboloid, flowing

*Посвящается светлой памяти нашего сокурсника
Заслуженного деятеля науки РФ, профессора,
доктора физико-математических наук
Росихина Юрия Алексеевича*



Группа механиков, второй курс ВГУ. Слева направо: В. Рубежанский, Дьеп, В. Пожидаев, В. Гонсовский, Б. Кумицкий, Ю. Росихин, И. Рогатнёв. Воронеж, 1963

Введение. Истечение жидкости из резервуара при переменном напоре представляет собой случай неустановившегося движения, когда изменяются параметры потока (расход, скорость, давление), а уравнение Бернулли, в общем случае, не применимо. При этом наиболее существенной технологической операцией является опорожнение, которая, зачастую, рассматривается как самостоятельная гидравлическая задача [1-3].

Интенсивное развитие традиционных и новых отраслей современного производства вызывает повышенный интерес к теоретическому исследованию задач истечения жидкости из резервуаров через отверстия и насадки [4-8]. Примером могут служить задачи безопасности энерго- и гидротехнического оборудования, интенсификации нефтедобычи, оптимизации процессов искусственного орошения, надежности работы водоочистительных сооружений и т. д.

Сложность экспериментального измерения гидродинамических характеристик большинства перечисленных технологических процессов приводит к необходимости построения аналитических решений и теоретических оценок различных стадий процесса истечения. Так как резервуары являются наиболее распространенными хранилищами жидкости, в том числе воды и нефтепродуктов, то актуальной является проблема комплексного анализа их гидродинамического состояния. В современной литературе описаны различные физико-механические модели неустановившегося истечения и методы решения [4, 7, 9].

Так, при опорожнении резервуаров через донные отверстия, особенно при малых напорах, над отверстиями могут возникать воронки, создаваемые вращением жидкости вокруг оси, проходящей через центр сливного отверстия (интенсивная воронка) [5, 10, 11-13]. Предполагается, что причиной воронкообразования могут служить силы Кориолиса, разрушающие консервативность массовых сил, а также из-за наличия вязкости и асимметричного подвода жидкости к отверстию.

Модель самопроизвольного воронкообразования подтверждается

экспериментально, причем получена эмпирическая формула для определения критического напора, при котором происходит прорыв воздушного ядра воронки в донное отверстие [2, 13, 14]. Предложена гидродинамическая модель движения жидкости и газа по спирали на поворотном участке тракта. В этом случае векторы линейной и угловой скоростей совпадают, а частицы жидкости перемещаются по винтовым линиям тока, вращаясь вокруг них [15].

Однако все предложенные физико-математические модели в перечисленных работах носят описательный характер, направленный, в основном, на решение основной задачи истечения – определение времени опорожнения и не затрагивают связи физического содержания процесса истечения и геометрической формой резервуара. К примеру, сравнение результатов времени опорожнения сосудов конической и цилиндрических форм [1] при одних и тех же основных геометрических размерах (высоты, диаметра сосуда и донного отверстия) показывает, что время вытекания из конического сосуда в 5 раз меньше цилиндрического, хотя объем последнего больше конического в 3 раза.

Отсутствуют сведения о процессах истечения жидкости из емкостей параболической формы, хотя практика их использования в водяных часах [16] и теоретическое решение задачи [17] свидетельствуют о равномерном снижении уровня свободной поверхности, что говорит об аномальности процесса.

Цель работы и постановка задачи

Целью предлагаемого исследования является построение гидродинамической модели, которая позволила бы установить связь между физическим содержанием процесса истечения и геометрией резервуара; получение аналитических зависимостей основных гидромеханических характеристик опорожнения, а также объяснить особенность процесса истечения из емкости формы параболоида вращения.

Для этого рассмотрим осесимметричный поток жидкости в объеме параболоида, плоское осевое сечение которого изображено на рис. 1. Выберем частицу жидкости с координатами (r, z) (точка M на рис. 1), движущуюся под действием двух сил в произвольной трубке тока, составляющей поток. Применим основное уравнение гидродинамики Эйлера для частицы идеальной жидкости, которая в проекции на ось Z имеет вид:

$$g - a_z = \frac{v_\tau^2}{l} \cos \alpha = \frac{v_\tau^2}{r} \cos \alpha \cdot \sin \alpha, \quad (1)$$

или

$$g - a_z = \frac{v_z^2}{r} \operatorname{ctg} \alpha, \quad (2)$$

где a_z – осевая составляющая ускорения частицы; g – ускорение свободного падения; l – радиус кривизны оси трубки тока в т. M ; α – угол касательной в т. M с горизонталью; v_τ и v_z – соответственно касательная и осевая составляющие скорости.

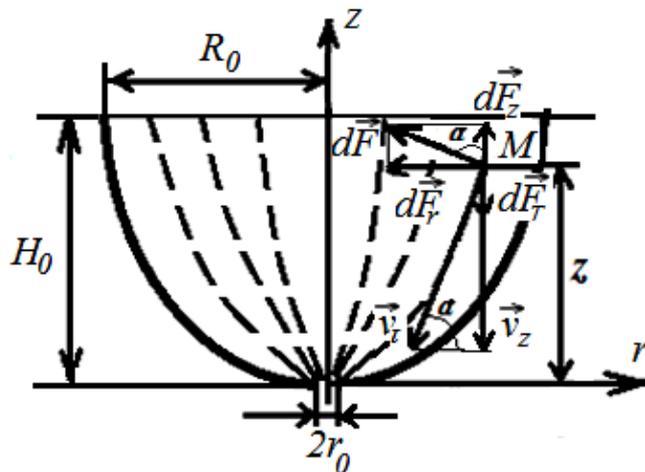


Рис. 1. Принципиальная схема движения частицы с координатой z в произвольно выбранной трубке тока из осесимметричного потока жидкости в параболоиде вращения под действием внешних сил

Здесь: $d\vec{F}_T$ – сила тяжести; $d\vec{F}$ – сила, вызывающая центостреми-

тельное ускорение частицы; \vec{v}_τ – тангенциальная скорость частицы; \vec{v}_z – осевая составляющая скорости; H_0 , R_0 , $2r_0$ – основные геометрические размеры параболоида: высота, радиус и диаметр донного отверстия соответственно. Пунктирными линиями изображены трубки тока.

Учитывая, что $\operatorname{tg} \alpha = \frac{dz}{dr}$ – производная параболической функции в т. M , формула (2) примет вид дифференциального уравнения:

$$g - a_z = \frac{v_z^2}{r} \frac{dr}{dz}. \quad (3)$$

Для решения (3) воспользуемся гидродинамической моделью, в основе которой лежит представление о течении жидкости в искривленных трубках тока, составляющих поток жидкости, с уменьшающейся кривизной от стенки к оси симметрии сосуда. Рассмотрим процесс в одной из них в предположении прямоугольной плоскости поперечного сечения (рис. 2).

Если осевая линия трубки тока представляет собой прямую, то частица жидкости может иметь ускорение только в направлении оси трубки [17], поэтому давление должно быть одинаковым у противоположных стенок трубки. В тех местах, где осевая линия искривляется, частица обладает центростремительным ускорением, поэтому на нее должна действовать сила.

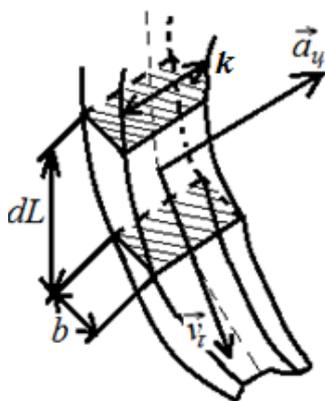


Рис. 2. Схема движения частицы жидкости объемом $b \times k \times dL$ в криволинейной трубке тока прямоугольного поперечного сечения

где $\left| \vec{a}_u \right| = \frac{v_\tau^2}{l}$ – центростремительное ускорение; v_τ и l – связанные с частицей тангенциальная скорость и радиус кривизны соответственно dF , расположенная в плоскости закругления и направленная перпендикулярно к линии тока, $dF = \rho b k \frac{v_\tau^2}{l} dL$, где dL – длина частицы жидкости; $b \times k$ – площадь поперечного сечения трубки; l – радиус кривизны; v_τ – скорость, касательная к оси трубки тока.

Такую силу может создать только разность давлений на противоположных сторонах трубки в плоскости закругления, которая равна:

$$(p_1 - p_2) k dL = \rho b k \frac{v_\tau^2}{l} dL. \quad (4)$$

Проведя сокращения в (3) и, предполагая, что трубка тока достаточно тонка, получим:

$$\frac{\partial p}{\partial l} = \frac{\rho v_\tau^2}{l}, \quad (5)$$

где $b = dl$ – толщина трубки тока.

Полученное равенство означает, что при искривлении трубки тока давление изменяется поперек нее, причем падение давления $\frac{\partial p}{\partial l}$ происходит к центру кривизны.

Если заменить в (4) тангенциальную составляющую скорости частицы на угловую, получим выражение $\frac{\partial p}{\partial l} = \rho \omega^2 l$, которое можно проинтегрировать. Получим:

$$p_1 - p_0 = \frac{\rho \omega^2}{2} l^2. \quad (6)$$

Выражение (5) показывает рост давления пропорционально квадрату радиуса кривизны, а это означает, что осевая составляющая скорости течения жидкости v_z распределяется по свободной поверхности неравномерно, уменьшаясь от оси симметрии к стенке сосуда. Это приводит к деформации свободной поверхности, которая принимает форму, подобную первой стадии воронки выпуска (прогиб) [18] (рис. 3).

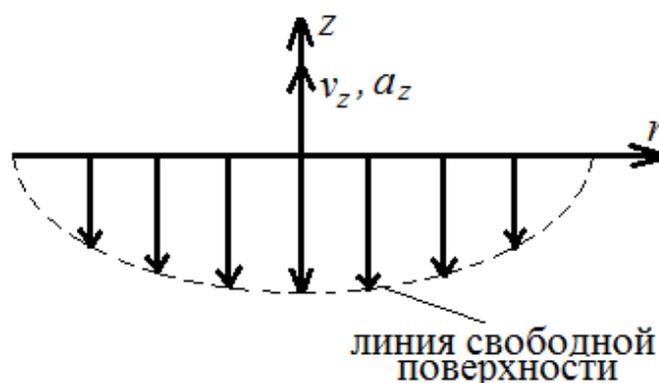


Рис. 3. Плоская схема распределения осевых составляющих скорости $v_z(r)$ и ускорения $a_z(r)$ по деформированной поверхности жидкости

Сказанное означает, что осевые компоненты скорости и ускорения в уравнении (3) зависят от радиуса деформированной свободной поверхности, уменьшаясь от центра к периферии.

Удовлетворить граничным условиям задачи ($a_z(0)=g$; $a_z(R)=0$) можно, если представить ускорение a_z в виде:

$$a_z = g \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right), \quad (7)$$

которое соответствует экспериментальному факту – снижению уровня

жидкости с постоянной скоростью ($a_z|_{r=R}=0$).

Подставляя в (3) зависимость (6) и известное из кинематики выражение для v_z : $v_z^2 = 2a_z z$.

Получим дифференциальное уравнение свободной поверхности:

$$\frac{dz}{z} = \frac{2(R^2 - r^2)}{r^2} dr, \quad (8)$$

которое можно проинтегрировать:

$$\ln(zr) = -\frac{R^2}{r^2} + C, \quad (9)$$

где постоянная интегрирования C находится из условия: $z=H$ при $r=R$. Окончательно уравнение плоского осевого сечения свободной поверхности примет вид:

$$z = H \frac{R^2}{r^2} \exp\left(1 - \frac{R^2}{r^2}\right), \quad (10)$$

для всех $r_0 \leq r \leq R$, где r_0 – радиус донного отверстия; H и R – текущие геометрические размеры параболоида.

В практических расчетах, например, при определении объемного расхода жидкости, величина z приобретает смысл среднего значения, которое вычисляется по известной формуле:

$$\langle z \rangle = \frac{1}{R - r_0} \int_{r_0}^R H \frac{R^2}{r^2} \exp\left(1 - \frac{R^2}{r^2}\right) dr, \quad (11)$$

После интегрирования и последующих сокращений выражение (12) для $\langle z \rangle$ запишется в виде:

$$\langle z \rangle = H \left(\frac{r_0}{R} \right)^2, \quad (12)$$

а объемный расход становится равным:

$$Q = s_0 \frac{r_0}{R} \sqrt{2gH}, \quad (13)$$

где s_0 – площадь донного отверстия.

Кроме объемного расхода можно получить формулу для скорости снижения свободной поверхности [1]:

$$v_z = \frac{R^2}{r^2} \sqrt{2gZ},$$

которая для емкости формы параболоида вращения ($v_z = const$) становится равной:

$$v_z = \left(\frac{R_0}{r_0} \right)^2 \sqrt{2gH_0}. \quad (14)$$

С другой стороны,

$$v_z = \frac{H_0}{T_0},$$

откуда время полного опорожнения резервуара равно:

$$T_0 = \frac{H_0}{v_z} = \left(\frac{r_0}{R_0} \right)^2 \sqrt{\frac{H_0}{2g}}, \quad (15)$$

Следует заметить, что криволинейность поверхности вращения, какой является, например, поверхность параболоида, влияет на длительность опорожнения. Так, сравнивая конический и параболический сосуды при равных основных геометрических размерах (H_0 , R_0 , r_0) время истечения из конуса в 2,5 раза меньше, чем из параболоида, хотя объем конуса при этом меньше объема параболоида всего лишь в 1,5 раза.

Основные выводы и заключения:

Разработана гидродинамическая модель движения частиц идеальной жидкости по искривленным трубкам тока, позволяющая:

- а) обнаружить эффект деформации свободной поверхности;
- б) выявить неравномерность распределения осевой скорости частиц жидкости по свободной поверхности;
- в) объяснить причину равномерного снижения уровня жидкости в сосуде в процессе истечения;
- г) получить аналитические зависимости основных гидродинамических характеристик истечения из донного отверстия сосудов типа параболоида вращения.

Предложенная гидродинамическая модель истечения жидкости может быть использована в решении прикладных и фундаментальных проблем, а также в учебном процессе при изучении курса механики жидкости и газа.

Материалом дальнейших исследований является проведение эксперимента по формированию свободной поверхности параболоида.

Список литературы

1. Штеренлихт Д.В. Гидравлика. М.: Колос, 2005. 656 с.
2. Штарев А.А. Экспериментальное исследование расхода при нестационарном истечении жидкости из заполненной емкости // Известия РАН. МЖГ, 2005. № 2. С. 114-122.
3. Китаев Д.Н, Русанов Н.А. Расчет времени самотечного слива светлых нефтепродуктов на автозаправочных станциях // Градостроительство. Инфраструктура. Коммуникации, 2017. № 2 (7). С.66-72.
4. Кумицкий Б.М., Тульская С.Г., М.А. Апаринов, Сарычев М.А. Реологическое моделирование истечения жидкости при переменном напоре из вертикального трубопровода // Градостроительство. Инфраструктура. Коммуникации, 2017. Вып. 4 (9). С. 19-23.
5. Ищенко В.П., Шрагер Г.Р., Якутенок В.А. Теоретическое и экспериментальное исследование воронкообразования при истечении жидкости из осесимметричных емкостей // Известия РАН. Механика жидкости и газа, 2008. № 4. С. 20-25.
6. Сабельников В.И. Определение времени опорожнения резервуара с жидкостью при образовании воронки // Теплоэнергетика, 2000. № 6. С. 60-64.
7. Зонтов В.А. Инженерная и рудная геофизика. М.: Наука, 2007. С. 179-180.
8. Hirt C.W., Nicols B.D. Volume of Fluid method for the dynamics of free Boundaries // J. Comput.Physics, 1981. V. 39. P. 201-225.
9. Кумицкий Б.М., Саврасова Н.А. Исследование вязкости аномальных жидкостей методом ротационной вискозиметрии // Инженерные системы и сооружения, 2014. Т. 3. № 4 (17). С. 198-201.
10. Калашник М.В. Формирование вихревой воронки стоком массы в модели мелкой воды // Известия РАН. МЖТ, 2004. № 2. С.120-132.
11. Карликов В.П., Розин А.В., Толоконников С.Л. К проблеме воронкообразования при истечении жидкости из сосудов // Известия РАН. МЖГ, 2008. С. 568-581.

12. Исакян С.М. О воронкообразовании при осесимметричном истечении жидкости из донных отверстий // Известия АН Армянской ССР, 1969. Т. 6. С. 257-265.
13. Павельев А.А., Штарев А.А. Эксперимент по формированию вихря при вытекании жидкости из бака // Известия РАН. МЖГ, 2001. № 5. С. 203-207.
14. Беляев И.М., Шандоров Г.С. К вопросу воронкообразования без вращения при сливе через донные отверстия // Гидромеханика, 1965. Вып. 2. С. 171-188.
15. Мингалеева Г.Р. Механика движения жидкости и газа по спирали на участках крупного поворота тракта // Письма в ЖТФ, 2002. Т. 28. Вып. 15. С. 79-85.
16. Амелькин В.В. Дифференциальные уравнения в приложениях. М.: Наука, 1987. 160 с.
17. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Механика. М.: Наука, 1979. 520 с.
18. Аладьев С.В. Классические однородные структуры. Клеточные автоматы. Таллин: FultusBooks, 2009. 535 с.

References

1. Shterenlicht D.V. Hydraulics. М.: Kolos, 2005. 656 p. (in Russian).
2. Shtarev A.A. Experimental study of the flow rate with non-stationary outflow of fluid from a filled tank // Izvestiya RAN. MZHG. 2005. No. 2. P. 114-122. (in Russian)
3. Kitaev D.N., Rusanov N.A. Calculation of the time of gravity discharge of light petroleum products at gas stations // Urban planning. Infrastructure. Communications. 2017. No. 2 (7). С.66-72. (in Russian)
4. Kumitsky B.M., Tulskeya S.G., M.A. Aparinov, Sarychev MA Rheological modeling of fluid flow at a variable head from a vertical pipeline // Urban

planning. Infrastructure. Communications. 2017. Vol. 4 (9). P. 19-23. (in Russian)

5. Ischenko V.P., Shrager G.R., Yakutenok V.A. Theoretical and experimental study of funnel formation during the outflow of fluid from axisymmetric tanks // *Izvestiya RAN. Fluid and gas mechanics*. 2008. No. 4. P. 20-25. (in Russian).

6. Sabelnikov V.I. Determining the time of emptying the reservoir with liquid during the formation of a funnel // *Thermal Engineering*. 2000. № 6. P. 60-64. (in Russian).

7. Zontov V.A. Engineering and ore geophysics. M.: Nauka, 2007. P. 179-180. (in Russian).

8. Hirt C.W., Nicols B.D. Volume of Fluid method for the dynamics of free Boundaries // *J. Comput. Physics*, 1981. V. 39. P. 201-225.

9. Kumitsky B.M., Savrasova N.A. Investigation of the viscosity of anomalous fluids by rotational viscometry method // *Engineering systems and structures*, 2014. Vol. 3. No. 4 (17). P. 198-201. (in Russian).

10. Kalashnik M.V. Formation of a vortex funnel by mass runoff in a shallow water model // *Izvestia RAN. MZHT*, 2004. No. 2. P.120-132. (in Russian).

11. Karlikov V.P., Rozin A.V., Tolokonnikov S.L. To the problem of funnel formation at the outflow of fluid from vessels // *News of the Russian Academy of Sciences. MZHG*, 2008. P. 568 - 581. (in Russian).

12. Isakyan S.M. About funnel formation with axisymmetric outflow of fluid from bottom holes // *News of the Academy of Sciences of the Armenian SSR*, 1969. T. 6. P. 257-265. (in Russian).

13. Paveliev A.A., Shtarev A.A. Experiment on the formation of a vortex when fluid flows out of the tank // *News of the Russian Academy of Sciences. MZHG*, 2001. No. 5. P. 203-207. (in Russian).

14. Belyaev I.M., Shandorov G.S. On the question of funnel formation without rotation when draining through bottom holes // *Hydromechanics*, 1965. No. 2. P. 171-188. (in Russian).

15. Mingaleeva G.R. The mechanics of the motion of liquid and gas in a spiral in the areas of a large turn of the path // Letters to the Technical Physics Journal, 2002. T. 28. Vol. 15. pp. 79-85. (in Russian).
16. Amelkin V.V. Differential equations in applications. M.: Science, 1987. 160 p. (in Russian).
17. Sivukhin D.V. General course of physics. Mechanics. M .: Nauka, 1979. 520 p. (in Russian).
18. Aladyev S.V. Classic homogeneous structures. Cellular machines. Tallinn: FultusBooks, 2009. 535 p. (in Russian).

Кумицкий Борис Михайлович – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры теплогазоснабжения и нефтегазового дела Воронежского государственного технического университета
Саврасова Наталья Александровна – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики и химии Высшего учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушной академии имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

УДК 543.4:54.412.2

**ЦИФРОВЫЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО И КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА**

*О.В. Черноусова, О.Б. Рудаков**

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, e-mail: robi57@mail.ru*

В статье дан обзор применения метода цветометрии в настоящее время в различных областях прикладной химии. Изучены возможности цветометрических методик для количественного анализа в пищевой, фармацевтической химии, экологии. Представлены современные устройства для оцифровки изображений. Изучено применение бытовых приборов, снабженных специальными устройствами для более точного измерения, например: слайд-адаптерами для планшетных сканеров, боксами для получения стандартизированных изображений с цифровых фотоаппаратов. Показаны возможности цветометрических измерений на бытовых устройствах, снабженных программами обработки изображений: смартфонах, цифровых камерах, планшетных сканерах. Выделено отдельно специализированное оборудование – спектрофотометры, обладающие возможностью переводить данные в цветометрические характеристики, и портативные колориметры-рефлектометры, которые используют совместно со специальными приставками для анализа жидкостей. Представлены возможности различных цветовых шкал при использовании для анализа изображений. Отмечено место цветометрии в ряду других оптических методов анализа. Проведено сравнение метрологических характеристик при оценке изображений на сканерах различных моделей.

Ключевые слова: цветометрия, цифровые технологии, анализ цифровых изображений, компьютерное зрение, тест-методы анализа, анализ пищевых продуктов

DIGITAL IMAGES IN ANALYTICAL CHEMISTRY FOR QUANTITATIVE AND QUALITATIVE ANALYSIS

*O.V. Chernousova, O.B. Rudakov**

*Voronezh State Technical University,
Russian Federation, 394006, Voronezh, 20th October Str., 84*

**Corresponding author: Oleg Rudakov, e-mail: robi57@mail.ru*

The article provides an overview of the application of the method of colorimetry in various fields of applied chemistry. The possibilities of colorimetric techniques for quantitative analysis in food, pharmaceutical chemistry, ecology are studied. Modern devices for digitizing images are presented. We have studied the use of household appliances equipped with special devices for more accurate measurement, for example: slide adapters for flatbed scanners, boxes for standardized images from digital cameras. The possibilities of colorimetric measurements on conventional devices equipped with image processing programs: smartphones, digital cameras, tablet scanners are shown. Separate specialized equipment - spectrophotometers, which have the ability to translate data into colorimetric characteristics, and portable colorimeters-reflectometers, which are used in conjunction with special set-top boxes for the analysis of liquids. The possibilities of different color scales when used for image analysis are presented. The place of colorimetry in a number of other optical methods of analysis is noted. The comparison of metrological characteristics in the evaluation of images on scanners of different models.

Keywords: colorimetry, digital technology, digital image analysis, computer vision, test methods of analysis, food analysis

Введение. В качественном анализе для обнаружения элементов и идентификации веществ часто пользуются реакциями, сопровождающимися изменением цвета. Для определения окраски веществ или степени ее изменения применяют известные или создают новые измерительные комплексы и системы. Какое-то время использование таких систем и комплек-

сов затруднялось из-за аппаратурного оформления. Создание современных компьютерных программ, новых технологий дало толчок к развитию малогабаритных цветоизмерительных приборов, разработке математического аппарата для определения концентрационных зависимостей от окраски анализируемых проб. В качестве необходимого метода цветометрии впервые появился и стал применяться в лакокрасочной и текстильной промышленности для анализа состава смесей из нескольких красителей [1]. Как метод химического и физико-химического анализа цветометрия используется около 30 лет [2]. При этом общая цветометрия хорошо исследована и развита, а химическая цветометрия только набирает силу. Сейчас метод, основанный на цифровом анализе цветных изображений, активно применяется в химическом анализе, фармацевтической и пищевой химии, для анализа строительных материалов и в экологии [1-7].

Инструментальные измерения цвета превосходят возможности человеческого глаза в отношении способности проводить количественные различия между цветностью и оттенками. Визуально только очень опытный эксперт может лучше, чем приборы оценить различия между оттенками цвета [8]. Экспрессная, точная и автоматическая оценка цвета окрашенных образцов стала доступной после возникновения и развития цифровой фотографии, мобильных телефонов и смартфонов с цифровыми камерами, планшетных сканеров, планшетных компьютеров, и особенно компьютерных программ обработки цветного изображения.

Аналитическим сигналом для анализируемого образца в методе цветометрии являются следующие характеристики: координаты цвета в различных системах, светлота, насыщенность цвета, желтизна, цветовой тон и другие. Эти характеристики широко используются, например, в полиграфии или цветном телевидении, лакокрасочной промышленности, в других отраслях [1]. Обычно нужные характеристики цветометрии получают из спектров поглощения или диффузного отражения, пользуясь компьютерными программами для обработки спектральных данных. По сравнению с

другими аналитическими методами, цветометрия обладает следующими преимуществами: высокая селективность и чувствительность при сорбционно-спектроскопических определениях различных веществ, возможность проведения анализов в растворах или непосредственно в фазе сорбента, а также возможность применения тест-шкал при визуальных определениях веществ.

К настоящему времени традиционные способы измерения цвета и обработки цветовой информации описаны в некоторых монографиях [9-11]. Среди статей, посвященных методу цветометрии, можно выделить несколько обзоров, которые периодически освещают успехи данного метода [1, 12-15]. В обзоре [13] проведен наукометрический анализ около 2 тыс. рефератов и тщательно изучены 800 публикаций, посвященных данному методу. Нужно отметить, что количество статей неуклонно растет на протяжении последних 20-30 лет, в связи с чем возникает необходимость в периодической систематизации знаний по применению данного метода среди зарубежных и отечественных работ.

Если раньше в приборном оформлении метода цветометрии преимущество отдавалось цифровым фотокамерам и сканерам [16-22], то теперь появилась возможность использования в качестве аппаратуры для цветометрии смартфонов [23-28], обладающих необходимой мобильностью и возможностью сохранения снимков независимо от наличия ПК. Кроме того, появились приборы – мини-спектрофотометры – калибраторы мониторов, используемые в цветометрии [29-35].

Теоретическая часть

Сейчас известно два способа измерения цвета [1], отличающиеся по методике расчета: по числу парциальных цветов в смеси, дающей суммирующий цвет, и по спектральному составу излучения. По этой классификации приборы для определения цвета и способы вычисления цветовых характеристик можно разделить на два типа.

1. Цветометрические параметры оценивают на основании спектрального излучения аналита (например, спектра поглощения или отражения и т. д.). Метод характеризуется высокой точностью.

2. Используя общую функцию сложения цветов (зависящей от используемых фотоэлементов) получают координаты цвета аналита.

Математически любой цвет или оттенок, возможно, выразить в виде формулы, представляющей сумму трех линейно независимых цветов, умноженных на коэффициент. В качестве основных цветов используют красный (R), зеленый (G) и синий (B), что соответствует трем монохроматическим излучениям с длинами волн 700, 546.1 и 435.8 нм.

Изобретено несколько цветовых моделей, используемых для представления и описания цвета на компьютере: RGB , $CMYK$, XYZ , HSB и $CIELAB$ [36-37]. Подробное описание моделей можно найти в следующих литературных источниках [1, 9-11, 37]. Самой известной и широко используемой является модель RGB . Аббревиатура состоит из первых букв названий основных цветов этой модели – Red (красный), Green (зеленый), Blue (синий). При этом основные цвета могут изменяться в диапазоне от 0 до 255. Все многообразие оттенков, видимых человеческим глазом, в этой цветовой модели можно представить в виде RGB -куба, грани которого представляют собой векторы, соответствующие вкладам красного, зеленого и синего цвета. Смешав три базовых цвета в разных пропорциях, можно получить все многообразие оттенков (более 16 млн. цветов). Упомянув цветные модели RGB и $CMYK$, следует отметить, что они являются аппаратно-зависимыми. Модель RGB удобна для восприятия благодаря сходству с человеческим зрением. Как известно из биологии, в сетчатке глаза находятся красно-, зелено- и синечувствительные колбочки. Модель HSB конвертируется в RGB для отображения на мониторе и в $CMYK$ для печати. В модели $CIELAB$ входят все цвета, представленные в моделях RGB и $CMYK$, а также другие цвета. При цифровых преобразованиях из других моделей (конвертации) в $CIELAB$ цвета не изменяются. Эта модель очень важна в

полиграфии. *CIELAB* очень удобна для определения резкости и контраста, других тональных характеристик, и именно поэтому используется при переходе изображений от одной цветовой модели к другой между устройствами и даже между различными платформами [1]. Изначально это цветовое пространство было объективным методом описания цвета с применением источника света, наблюдателя и цветового образца. В целом проблема однородного цветометрического пространства к настоящему моменту времени не решена [38].

Для извлечения информации из цифровых изображений используют различные профессиональные программы:

- редакторы графики (Photopaint, Adobe Photoshop, и др.);
- компьютерные денситометры (используются как программные приложения при поставках специализированных приборов);
- универсальные математические пакеты с возможностью работы с цифровым изображением на уровне пикселей (MatLab, MathCAD);
- «колорпикеры» (средства определения цветовых параметров пикселя) – программы позволяющие обрабатывать изображения непосредственно в смартфоне, мобильном телефоне, снабженном цифровой камерой, на планшете (Color Picker, Color Grab, Pipette, RGB и др.).

Приборное оформление цветометрии

Интересным является сравнение названий, используемых авторами при обозначении метода цветометрии, т. к. до сих пор встречаются разные термины, и нет единообразия (табл. 1). Например, авторы монографии [2], утверждают, что для метода цветометрии в мировой литературе широко используется термин «digital image analysis». Суть данного метода заключается в получении цветного изображения образца после каких-либо физико-химических превращений, сопровождающихся изменением окраски, и последующего измерения цветовых параметров (координат цветности). В статье [39] дается следующее определение для этого термина: анализ изобра-

жений – извлечение значимой информации из изображений, особенно из цифровых изображений, с помощью методов цифровой обработки изображений.

Таблица 1

Название метода и аппаратура, используемые при анализе цифровых изображений

Название метода на рус. / англ. языке	Используемая шкала	Аппаратура	Объект анализа / аналит	Литературный источник
цветометрия	белизна	сканер, белизномер БЛИК-РЗ	строительные материалы	[6]
-	RGB, оттенок (H), насыщенность (S), яркость (V) и серый (Gr)	iPhone-based digital image colorimeter, application ColorConc	Молоко / тетрацилин	[26]
химическая цветометрия / chemical chromaticity	CIEXYZ, CIELAB, CIE _{Luv} , полное цветовое различие (ΔE_{76} , ΔE_{uv}), насыщенность цвета (S), удельное цветовое различие (SCD), показатель желтизны (Y_I)	Спектрофотометр СФ-56, программа «Цветометрический калькулятор»	водные растворы / краситель кислородный оранжевый, пищевой краситель желтый «Солнечный закат»	[40]
цветометрия	RGB	карманное фотометрическое устройство фотометр «Фототест»	твердые полупрозрачные образцы	[41-42]
химическая цветометрия	RGB, XYZ, CIELAB, L,S,T – светлота, насыщенность, цветовой тон, W – показатель белизны, G – показатель желтизны, цветометрические функции, модифицированная функция Гуревича - Кубелкина - Мунка	цифровые камеры, сканеры, колориметр «Спектротон» (ОКБА) Химавтоматика», г. Чирчик	водные растворы, твердая фаза / метиловый оранжевый	[1, 43-44]
цветометрия	RGB	портативный рефлектометр ХНУРЭ, RGB-колориметр-рефлектометр	вода / кобальт, палладий и родий, жидкости / растворы индикаторов	[45]
компьютерная цветометрия			нитриты	[31]
digital image-based colorimetry	RGB	фотокамера	Cr, Fe	[46]

Как следует из табл. 1, различаются не только названия метода, но и приборное оформление. Для анализа применяют бытовые приборы, снабженные специальными устройствами для более точного измерения, например, слайд-адаптерами для планшетных сканеров [47-50], боксами для получения стандартизированных изображений с цифрового фотоаппарата [47]. Можно выделить специализированное оборудование – спектрофотометры, обладающие возможностью переводить данные в цветометрические характеристики [38], и портативные колориметры-рефлектометры [45], которые используют совместно со специальными приставками для анализа жидкостей (рис. 1). Для цветометрических измерений можно использовать и обычные устройства [14, 18-19, 51], снабженные при этом специальным программным обеспечением или программами обработки изображений: смартфоны [23-28, 52-57], цифровые камеры, планшетные сканеры.

Для стандартизации условий получения цифровых изображений проб с помощью бытовых цифровых устройств применяют различные адаптеры для стандартизации условий освещения (рис. 1-2). Иногда для выделения нужного сигнала из потока излучения используют целые установки (рис. 3-4).

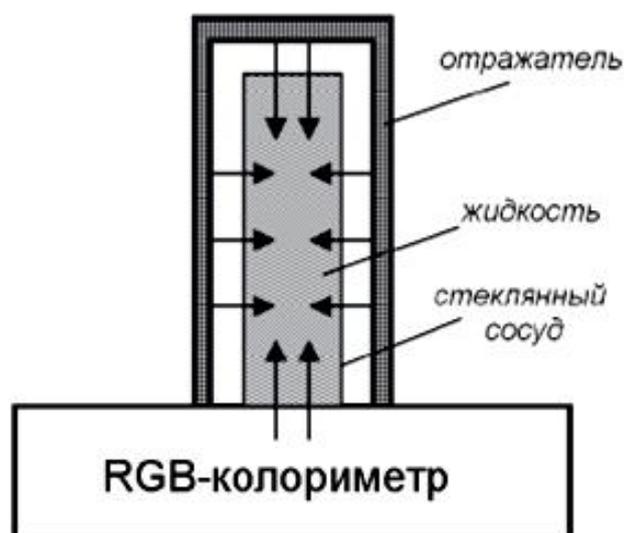


Рис. 1. Адаптер для цветометрирования жидкостей в цилиндрическом сосуде [2]

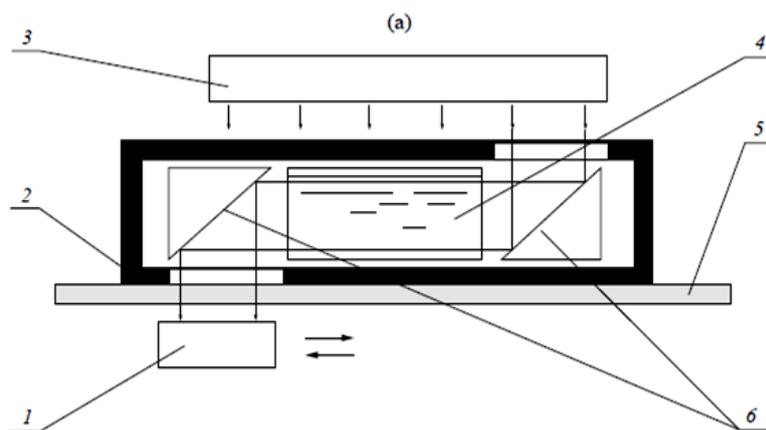


Рис. 2. Схема кюветодержателя для планшетного сканера [47]: 1 – движущийся сенсор планшетного сканера; 2 – корпус; 3 – осветитель слайд-адаптера; 4 – кювета с анализируемым раствором; 5 – стекло планшетного сканера; 6 – оборачивающие зеркала

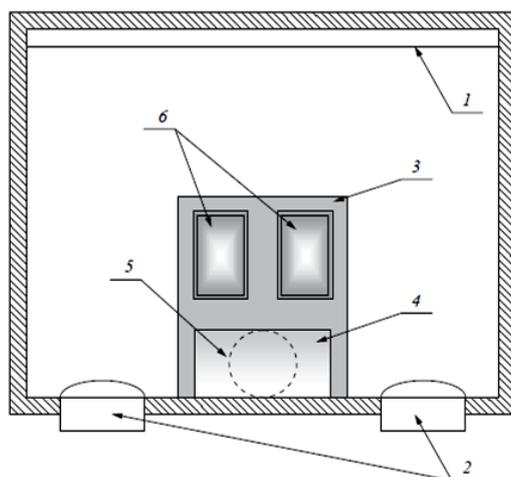


Рис. 3. Схема фотографического бокса [47]: 1 – сменный экран; 2 – лампы подсветки; 3 – кюветодержатель; 4 – оборачивающее зеркало; 5 – отверстие для объектива фотокамеры; 6 – кюветы

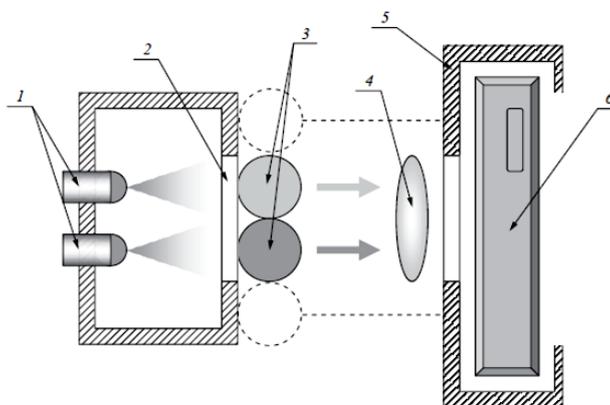


Рис. 4. Схема специальной конструкции, устанавливаемой на смартфон для цифровой регистрации люминесцентного сигнала с помощью мобильного телефона [57]: 1 – источники излучения; 2 – диффузор; 3 – пробирки с анализируемым образцом и раствором сравнения; 4 – дополнительные линзы; 5 – держатель смартфона; 6 – смартфон

При получении сигнала со спектрофотометра можно перейти к цветометрическим координатам системы XYZ с помощью следующих формул [38]:

$$X = k \sum_{\lambda=380\text{ нм}}^{\lambda=730\text{ нм}} [\Phi(\lambda)\bar{x}(\lambda)] \Delta\lambda,$$

$$Y = k \sum_{\lambda=380\text{ нм}}^{\lambda=730\text{ нм}} [\Phi(\lambda)\bar{y}(\lambda)] \Delta\lambda,$$

$$Z = k \sum_{\lambda=380\text{ нм}}^{\lambda=730\text{ нм}} [\Phi(\lambda)\bar{z}(\lambda)] \Delta\lambda.$$

В формулах $\Phi(\lambda)$ – поток излучения, отражающийся от измеряемого объекта, равный коэффициенту диффузного отражения, помноженному на относительное спектральное распределение энергии осветителя $\Phi(\lambda) = R(\lambda)S(\lambda)$; $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ – значение функции так называемых «кривых сложения», определяющих долю излучения длины волны в данную координату цвета, $\Delta\lambda$ – интервал регистрации излучения равный обычно 10 нм, k – коэффициент, определяемый при регистрации излучения, рассеянного стандартом белого в ходе градуировки оборудования.

Сигналы RGB, генерируемые цифровой камерой, зависят от устройства, т. е. различные цифровые камеры производят различные RGB реакции для одного и того же изображения [58].

Для проверки степени зависимости шкалы цветности RGB от используемой аппаратуры в работе [47] были выполнены следующие испытания. Для нескольких образцов бумаги разной окраски в формате JPG в шкале RGB, с разрешением 200 пикселей, на 5 разных планшетных сканерах фирм Canon и HP получили цифровые изображения (табл. 2).

Таблица 2

Значения характеристик цветности в системе *RGB*, полученные на 5 разных сканерах для 8 образцов бумаги разного цвета ($n=3$, $P=0.95$)[47]

Сканер Цвет бумаги	Canon mp211	HP g4011	HP 3671	Canon mf4019	HP 3801	\bar{X}	S	$\Delta\bar{X}$	S_r
R									
белый	254.0	255.0	255.0	255.0	254.0	254.6	0.5	0.6	0.002
красный	253.7	–	254.3	253.7	254.0	253.9	0.3	0.4	0.001
розовый	249.0	–	247.0	248.0	249.0	248.3	1.0	1.3	0.004
желтый	254.0	254.7	254.0	253.7	253.3	253.9	0.5	0.6	0.002
зеленый	2.0	–	2.0	1.3	1.3	1.7	0.4	0.5	0.231
голубой	1.0	1.0	1.0	–	1.0	1.0	0.0	0.0	0.000
синий	34.3	22.3	35.0	59.3	43.0	38.8	13.6	15.7	0.352
коричневый	126.7	103.7	125.0	114.0	115.0	116.9	9.3	10.7	0.080
G									
белый	255.0	255.0	255.0	255.0	255.0	255	0	0.0	0.001
красный	60.7	–	60.7	57.3	59.0	59.4	1.6	2.2	0.027
розовый	6.7	–	7.0	9.0	10.0	8.2	1.6	2.2	0.196
желтый	254.7	–	254.3	–	254.0	254.3	0.3	0.6	0.001
зеленый	170.7	122.0	170.0	153.0	168.0	156.7	20.7	23.8	0.132
голубой	179.3	124.0	180.0	158.0	172.3	162.7	23.4	26.9	0.144
синий	40.0	30.0	40.3	53.0	39.7	40.6	8.2	9.4	0.201
коричневый	54.0	44.0	54.3	61.0	54.3	53.5	6.1	7.0	0.114
B									
белый	255.0	255.0	255.0	255.0	255.0	255.0	0.0	0.0	0.001
красный	18.3	–	19.3	20.0	19.3	19.3	0.7	1.0	0.036
розовый	150.0	–	148.0	147.3	145.0	147.6	2.1	2.9	0.014
желтый	15.0	1.0	14.0	5.7	13.3	9.8	6.2	7.1	0.628
зеленый	49.7	55.0	49.3	54.3	51.0	51.9	2.6	3.0	0.051
голубой	245.3	225.3	247.0	223.3	235.0	235.2	11.0	12.6	0.047
синий	125.0	119.3	124.3	110.0	115.0	118.7	6.3	7.3	0.053
коричневый	30.0	–	29.3	30.0	28.3	29.4	0.8	1.1	0.027
Сумма R+G+B									
белый	764.0	765.0	765.0	765.0	764.0	764.6	0.5	0.6	0.001
красный	332.7	–	334.3	331.0	332.3	332.6	1.4	1.9	0.004
розовый	405.7	–	402.0	404.3	404.0	404.0	1.5	2.1	0.004
желтый	523.7	483.7	522.3	505.3	520.7	511.1	17.0	19.6	0.033
зеленый	222.3	–	221.3	–	220.3	221.3	1.0	1.8	0.005
голубой	425.7	350.3	428.0	382.0	408.3	398.9	32.8	37.7	0.082
коричневый	210.7	–	208.7	205.0	197.7	205.5	5.7	8.0	0.028
синий	199.3	171.7	199.7	222.3	197.7	198.1	18.0	20.6	0.091

Статистический анализ усредненных значений компонент цветности *R*, *G* и *B* (табл. 3), показал, что в случае если величина для отдельно взятой компоненты $F_i \leq 40$, то относительное стандартное отклонение принимает значения $S_i \geq 20-62\%$. При значениях компонент равных $F_i \geq 40 \div 250$ эта величина находится в пределах 0-14 %. Для белого цвета разброс величин F_i не превышает 0.2 %. Известно, что допустимый разброс значений аналити-

ческого сигнала при межлабораторных испытаниях для физико-химических методов обычно равен 40 % для определений невысоких концентраций компонентов и составляет 25 % при концентрациях определяемых значений выше 5 %.

Межприборная погрешность определения значений цветовых компонент F_i определялась, используя однофакторный дисперсионный анализ (табл.3) [59]. Судя по данным можно прийти к выводу, что значения цветовых компонент в системе RGB , измеренные с помощью планшетных сканерах различных фирм, значимо не отличаются.

Таблица 3

Данные однофакторного дисперсионного анализа
(образец бумаги зеленого цвета, система RGB , $F_{табл}(P=0.95, f_1=4, f_2=14)=3.1$)

Сканер	R_i			\bar{R}	S	G_i			\bar{G}	S	B_i			\bar{B}	S
	1	2	3			1	2	3			1	2	3		
Canon mp210	2	2	2	2.0	0.00	171	170	171	170.7	0.58	49	50	50	49.7	0.58
HP g4010	0	0	0	0.0	0.00	122	122	122	122.0	0.00	55	55	55	55.0	0.00
HP 3670	2	2	2	2.0	0.00	170	170	170	170.0	0.00	49	49	50	49.3	0.58
Canon mf4018	1	2	1	1.3	0.58	152	154	153	153.0	1.00	55	54	54	54.3	0.58
HP 3800	1	1	2	1.3	0.58	168	168	168	168.0	0.00	51	51	51	51.0	0.00
F	$S(1)=0.8, S(2)=4.4, F=S(1)^2/S(2)^2=0.03 < F_{табл}$					$S(1)=20.7, S(2)=113.5, F=S(1)^2/S(2)^2=0.03 < F_{табл}$					$S(1)=2.6, S(2)=14.6, F=S(1)^2/S(2)^2=0.03 < F_{табл}$				

где $S(1)=\sqrt{\frac{\sum(\bar{X}_j - \bar{\bar{X}})^2}{m-1}}$, $S(2)=s_{ог}/\sqrt{m}=\sqrt{\frac{m\sum(X_{ji} - \bar{\bar{X}})^2}{N-1}}$, общее среднее –

$\bar{\bar{X}} = \sum X_j / m = \sum X_{ji} / mN$, общее стандартное отклонение единичных измерений –

$$s_{ог} = \sqrt{\sum (X_{ji} - \bar{\bar{X}})^2 / (mN - 1)}$$

На основе проведенной статистической оценки можно сказать, что значения цветности в координатах R, G и B на планшетных сканерах в цветовой системе RGB при величинах в диапазоне 40÷250 или величина суммарного значения S_F , представляющая собой сумму всех компонент цветности, дают разброс относительно среднего допустимый для физико-

химических методов анализа. Следовательно, планшетные сканеры могут использоваться для количественного анализа, основанного на оценке цвета анализируемого образца. Однако, при выполнении анализа важной его частью является градуировка используемого сканирующего устройства по стандартным образцам, принятым в конкретной методике или способе.

Известно также влияние параметров фотографирования (глубина цвета – число бит для представления цвета пикселя, разрешение dpi, способность различать оттенки светлого и темного) на чувствительность определения цветовых характеристик с помощью цифрового аппарата [18, 60]. Следовательно, при использовании цифровых фотокамер и сканеров необходимо устанавливать наиболее подходящий режим съемки и стандартизировать условия получения изображений.

Описана конструкция и принципы работы прототипа оптического устройства на основе офисного планшетного фотосканера с адаптером для слайдов [50, 62]. Разработанное устройство (рис. 5-6) предназначено для анализа жидкофазных образцов методом колориметрии, фотометрии, флуориметрии и нефелометрии. Тефлоновые кассеты предназначены для крепления кювет на стеклянную пластину сканера. Тефлоновые клиновидные вставки для кювет были разработаны для оптимизации условий колориметрического анализа. Эти вставки позволяют варьировать толщину поглощающего слоя растворов. Для монохроматизации света предложены многослойные абсорбционные фильтры с переменной шириной полосы. Фильтры получают методом струйной печати на полимерных пленках. Фиолетовая лазерная указка используется в качестве источника света для флуориметрического и нефелометрического анализа. Показана принципиальная возможность измерения спектров поглощения и флуоресценции с помощью фотосканера. Аналитические возможности разработанного прототипа оптического молекулярного анализатора продемонстрированы при определении рибофлавина в инъекционном растворе, ацетилсалициловой кислоты и гидроксида магния в препарате Кардиомагнил.

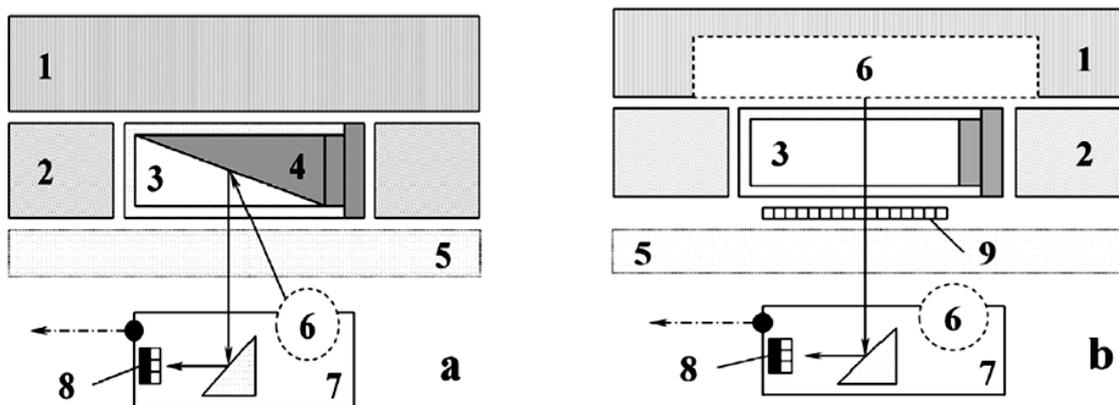


Рис. 5. Блок-схема устройства для колориметрии и фотометрии [50]:
 1 – крышка планшетного сканера, 2 – тефлоновая кассета, 3 – кювета для фотометрии,
 4 – клиновидная вставка, 5 – стеклянная пластина сканера, 6 – лампа, 7 – каретка
 сканера, 8 – массив ССd, 9 – LVF

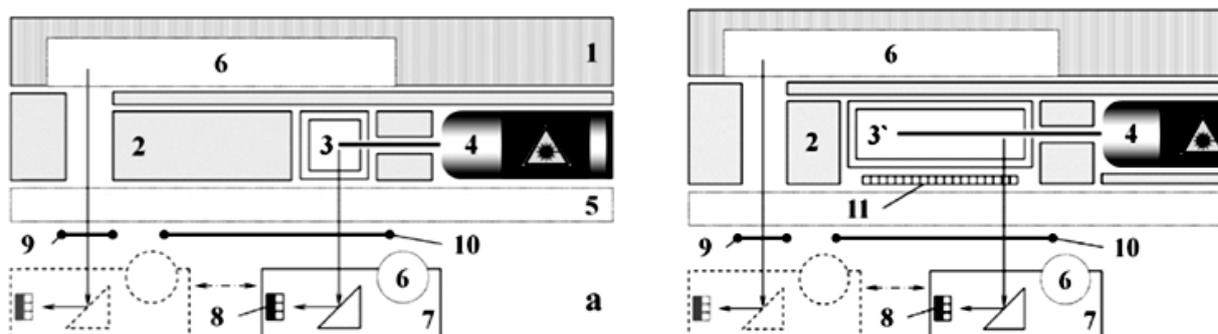


Рис. 6. Структурная схема устройства для флуориметрии и нефелометрии [50]
 (а – режим измерения интегрального сигнала вторичного или рассеянного первичного
 излучения; б – режим измерения спектра флуоресценции): 1 – крышка сканера
 планшета, 2 – тефлоновая кассета, 3 – кювета для спектрофлуориметра ($l = 10$ мм),
 3 – кювета для фотометра с четырьмя окнами ($l = 50$ мм), 4 – фиолетовый лазер,
 5 – стеклянная пластина сканера, 6 – лампа, 7 – каретка сканера, 8 – матрица ПЗС,
 9 – зона регулировки чувствительности ПЗС, 10 – зона измерения сигнала, 11 – LVF

Цифровая цветометрия получила развитие с 2000-х годов. Она пригодна для фиксации окраски отраженного, поглощенного или испущенного образцом излучения, позволяет фиксировать флуоресценцию, фосфоресценцию, хими- и электролюминесценцию [17, 24-25, 60-61]. Попытка определить место химической цветометрии среди других физико-химических методов была предпринята Чеботаревым А. Н. и сотrud. [13]. В работе [47] авторами обзора предложена следующая схема (рис.7).

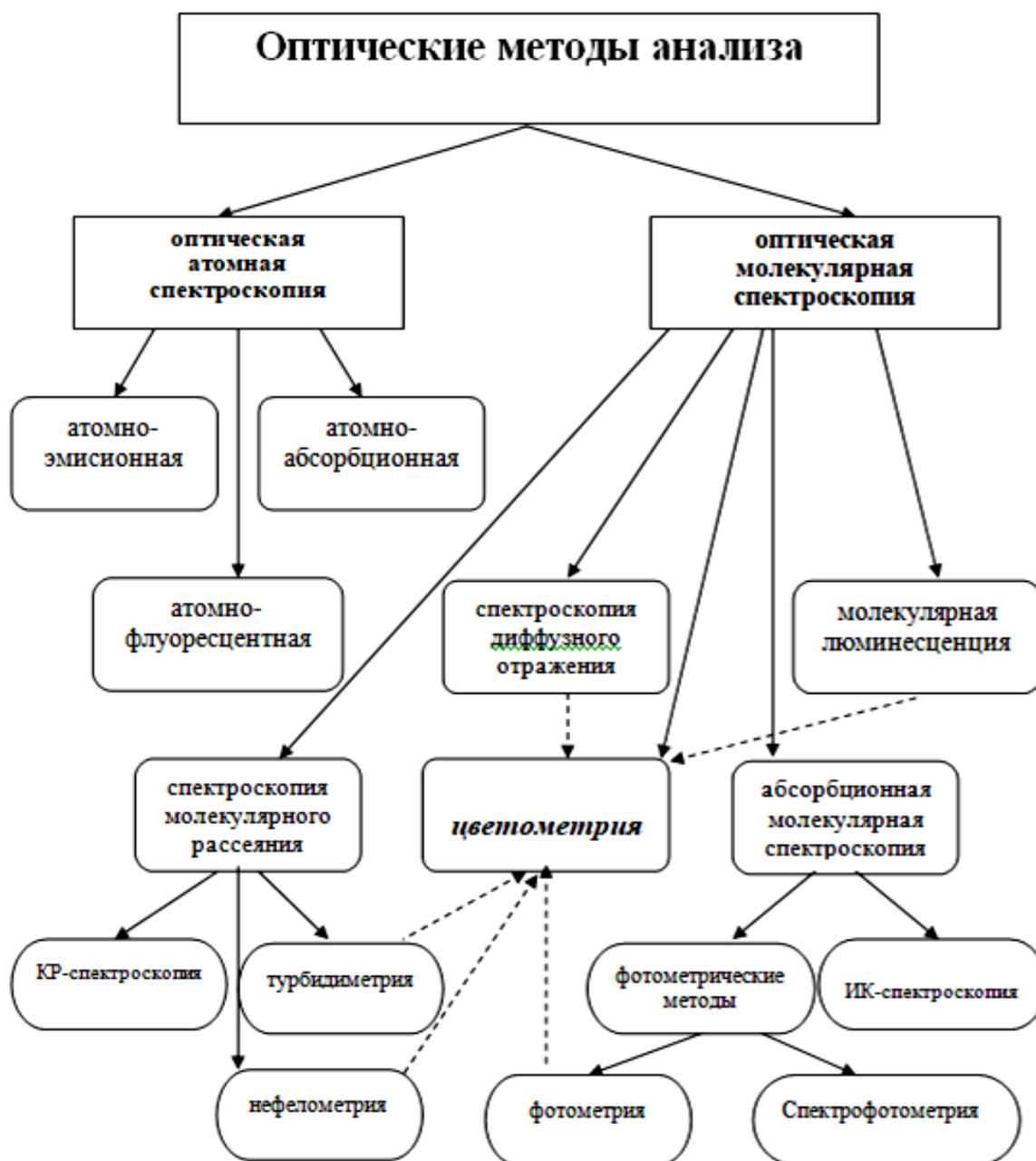


Рис. 7. Место цветометрии в классификации оптических методов анализа

На основе рассмотренных аналитических эффектов, используемых при регистрации сигнала, можно дать следующее, более общее, определение для метода анализа цифровых изображений (цветометрии) чем приводилось ранее. Цветометрия – оптический метод анализа, регистрирующий цвет или изменение цвета анализируемого объекта, визуально или с помощью приборов в одной из шкал цветности.

Применение метода цветометрии

Сорбционная цветометрия. Тест-методы. Одно из направлений применения цветометрии – создание и измерение цветных тест-шкал, которое может сопровождаться их документированием. К примеру, для обнаружения и количественного измерения содержания металлов можно использовать цвет комплекса, образуемого металлом с окрашивающим тест-реагентом [63]. При этом удобно создавать тест-шкалы нанося окрашивающий реагент на слой сорбента. Для кислотно-основных индикаторов можно изучать изменение окраски в зависимости от рН среды. Хорошим примером в этом случае могут быть индикаторная универсальная бумага (рН 1-10) или реактивные индикаторные бумаги, применяемые для качественного и полуколичественного анализа. Изменение окраски сорбента или бумаги в результате цветной реакции позволяет обнаружить наличие определяемого иона в анализируемом растворе.

Достоинством цветометрии является возможность разработки равноконтрастных колориметрических тест-шкал, которые могут использоваться при визуальном определении любым, даже нетренированным экспертом. Получение градуировочных тест-шкал для визуального анализа с использованием зависимости общего цветового различия (ΔE) от содержания определяемого вещества минимизирует ошибки тест-методики, позволяет найти количественные характеристики для изменений интенсивности и изменения цвета. Существует несколько способов при разработке таких тест-шкал. В первом случае, т. к. в колориметрической системе (CIELAB) одной единице ΔE соответствует один порог цветоразличения, то значения концентраций тестируемого вещества, хорошо различимые визуально, определяют соответственно известному значению ΔE . Для хорошего восприятия глазом эксперта окраски реактивной бумаги или сорбента предпочтительно выбирать тест-шкалы с $\Delta E \geq 10$ [64]. Во втором случае, если после используемой реакции сорбент или реактивная бумага обесцвечивается, а цвет самой матрицы тест-шкалы близок к белому, то применяют обратную ве-

личину – степень белизны тест-образца $W = 100 - \Delta E$ [65]. Изменение значений W и ΔE тест-шкал от концентрации аналита в исследуемом объекте описывается логарифмической функцией [66], поэтому при постоянном шаге $\Delta E = 10$ содержание анализируемого микроэлемента в тест-образце увеличивается в геометрической прогрессии, что нередко можно применять при создании визуальной тест-шкалы [67].

Другой подход применили авторы работ [2, 68-70]. Для подготовки колориметрических визуальных тест-шкал они использовали математическую последовательность на основе ряда Фибоначчи (в основе число $\Phi = 1.618$). Использование этого ряда позволило уменьшить абсолютную и относительную погрешности визуального анализа, способствовало увеличению чувствительности анализа. Отмечено, что необходимо учитывать цветовую температуру источника освещения и цвет фона, на котором проводят измерения. Например, для фона при визуальных определениях рекомендуют использовать цвет дополнительный к основному (для синих образцов – желтый фон), а в случае затруднения определения дополнительного цвета рекомендуется использовать ахроматичный серый фон.

Разработаны [71] реактивные индикаторные бумаги на основе группового реагента нингидрина и селективного реагента изатина на серин, триптофан, лизин, тирозин, фенилаланин. Для отдельных аминокислот бумага принимает окраску от синей до красно-фиолетовой. Исключение является пролин, т.к он реагирует с нингидрином с образованием вещества желтого цвета, которое плохо видно на бумаге. Изучено влияние факторов среды на конечный цвет продуктов реакции (кислотность, наличие ПАВ, предыдущая обработка парами воды, обработка разными растворами изатина).

Цветометрия с использованием сканера применялась для определения констант кислотности (K_a) индикаторов метилового оранжевого и конго красного, сорбированных на индикаторной бумаге [72]. Найдено, что при продолжительном хранении индикаторных бумаг значения pK_a красителей перемещаются в кислую область на 1-2,5 единицы. Аналогично авторы ис-

пользовали цветометрию [73] для воспроизводимого измерения цветовых характеристик влажных образцов индикаторных бумаг с помощью сканера. Способ применен для измерения рН с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Актуальным и перспективным направлением является совместное применение метода цветометрии и сорбции комплексов – сорбционной цветометрии и спектроскопии диффузного отражения. В работе [74] проведено изучение характеристик цвета комплексных соединений пирокатехинового фиолетового и нескольких металлов при наличии КПАВ на поверхности анионитов или нейтральных сорбентов для увеличения чувствительности определения и создания новых тест-шкал или оптических сенсоров.

Метод цветометрии использован [75-76] для получения селективных сорбционно-спектроскопических методик раздельного одновременного анализа металлов Co(III) и Pd(II), Cu(II) и Zn(II) с использованием специально обработанного силикагеля. Важным достоинством сорбционного варианта тест-шкал является то, что он дает возможность повышения чувствительности определения микроэлемента с помощью варьирования объема пробы, что недостижимо при использовании реагентных индикаторных бумаг.

В работах [19, 77] с помощью метода цветометрии предложено определять на немодифицированных и химически модифицированных пенополиуретанах по интенсивности окраски продуктов взаимодействия свободный хлор, нитрит- и нитрат- ионы, фенолы, 1- и 2-нафтолы, ароматические амины и альдегиды, индолы. Получены градуировочные зависимости, которые описываются убывающей экспонентой 1-го порядка: $Y=Y_0+A_{\text{exp}}(-c/t)$, где Y_0 , A , t – параметры регрессионного уравнения, описывающие расположение и форму кривой, Y – светлота, изменяющаяся в интервале от 0 до 255, c – концентрация определяемого компонента, мкг/мл. В работе использовали цветометрическую систему RGB. Результаты эксперимента хорошо согласуются с результатами спектроскопии диффузного отражения.

Авторы работы [78] предлагают сорбировать металлы Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}

на Na-форме макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э-7 и затем цветометрически оценивать полученный ионообменный концентрат. Гранулы катионита КБ-2Э-7 в Na-форме полупрозрачные или желтовато-белые, а после сорбции изучаемых ионов металлов они приобретают отличный для каждого иона цвет. Интенсивность окраски линейно зависит от концентрации поглощенных ионов. Окрашенные формы ионитов сканировали и затем обрабатывали с помощью компьютерной программы Adobe Photoshop. Данную методику использовали для анализа природных вод со средней минерализацией. Методика дает хорошие результаты при определении металлов на уровне ПДК и более низких концентраций.

Найдено [79], что тетрациклин образует на поверхности силикагеля КСМГ вещество с соотношением Fe^{3+} : ТЦ, равное 1:1, имеющее желтую окраску. Благодаря реакции тетрациклина с Fe^{3+} и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на поверхности сорбента, сопровождающейся изменением цвета, можно экспрессно определить наличие и концентрацию тетрациклина в биологических жидкостях.

Тестовый набор использовали в сочетании с цветометрией для быстрого количественного анализа тротила [80]. Значения R, G, B на цифровых фотографиях были использованы для построения градуировочных кривых. Был получен широкий линейный диапазон (0-100 мг / л) с хорошей линейностью ($R^2 > 0,99$) и низким пределом обнаружения ($1,00 \pm 0,02$ мг / л – $5,4 \pm 0,3$ мг / л) для количественного определения тротила.

Применение системы RGB перспективно для анализа смесей [81], а портативная цифровая аппаратура дает возможность проведения анализа в полевых условиях. Проводилось цветометрическое раздельное определение окрашенных компонентов в системе RGB на примере модельной смеси тиоцианатных комплексов Fe(III) и Co(II) на пенополиуретане [82-83], а также для исследования модельной смеси красителей с близким цветовым тоном: индигокармина и малахитового зеленого, нанесенных в виде спиртовых растворов на бумагу [2].

Химическая цветометрия для анализа жидкостей и растворов. В работе [84] использовали цветометрические функции для определения концентрации меди в воде в пределах от 1 до 100 нг/мл. Для этого, используя прибор «Спектротон», определили параметры цвета в цветометрических системах XYZ и CIELAB. Сравнили чувствительность между цветометрическими измерениями и спектроскопией диффузного отражения. Найдено, что цветометрические измерения обладают более высокой чувствительностью.

Авторами [21] разработана программа, подходящая для планшетного сканера, позволяющая рассчитать коэффициенты смещения и идентификации анализируемых веществ, вычислить площадь пятен на тонкослойных хроматограммах, оценить интенсивность цвета и получить градуировочную функцию. Найдено, что количество окрашенных точек на хроматограмме в цифровом формате (разрешение сканирования поддерживалось постоянным) пропорционально площади пятна и, следовательно, содержанию искомого анализата. Определение не требует наличия оборудования высокой стоимости и реактивов, занимает немного времени, погрешность составляет не более 15%.

Изучалось электрофоретическое разделение смеси аминокислот на целлюлозных матрицах с дальнейшим применением цветометрии для анализа окрашенных зон [85]. Получены градуировочные функции зависимостей средних значений цветометрических характеристик R, G, B от логарифмов концентрации анализируемых аминокислот. Оценивалась правильность определения с помощью метода «введено-найденно». Относительная погрешность анализа находится в пределах 20-40%.

Найдена корреляция в [86] между физико-химическими характеристиками и параметрами цвета растворов углеводов в оптически прозрачных растворителях в виде зависимости: $Z = B_0 + B_1H$, где H – цветометрический параметр раствора в системах XYZ и RGB, например, координаты цветности, координаты цвета; B_0 , B_1 – константы, определяемые свойствами источника излучения и природы веществ; Z – физико-химические

свойства. Для всех углеводородных систем подтверждаются корреляции. Они позволяют автоматизировать промышленный контроль нефтей и нефтепродуктов, а также дают возможность по цветовым параметрам углеводородных многокомпонентных систем быстро определить их физико-химические свойства, (относительную плотность, коксуемость по Конрадсону, энергию активации вязкого течения).

Много работ посвящено анализу растворов красителей с помощью цветометрии. Так, например, показана [40] принципиальная возможность использования цветового различия (ΔE) для изучения кислотно-основных равновесий и определения констант ионизации в растворах красителей на примере ксиленового оранжевого наряду с известными цветометрическими функциями.

Цветометрия использовалась для изучения кислотно-основных равновесий в растворах ряда производных хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия и определения констант ионизации их функциональных групп [87]. Предложены вероятные схемы равновесий и диаграммы распределения ионно-молекулярных форм реагентов в зависимости от pH среды. Показано, что методом цветометрии можно определять константы протонирования и гидроксирования красителей. Установлена их связь с зарядами на атомах кислорода и 2-С-атомах бензопиранольного цикла.

Хорошие результаты получены при цветометрическом анализе цветности воды в полевых [45] и в лабораторных условиях [3] по сравнению с визуальной и фотоколориметрической индикацией, т. к. возможно проводить портативные измерения для воды с различной природой окраски.

Оценивали присутствие воды в органических растворителях по изменению цвета сорбированных на катионите КУ-2 хлориде кобальта или на анионите АВ-17 хлораниловой кислоты с помощью RGB – датчика [88-89].

По параметрам цветометрических функций в системе RGB, полученных с помощью цифровой камерой, определяли концентрации Cr и Fe [46]. Точность метода была подтверждена с помощью УФ-спектрофотометрии.

Основные цветовые данные (RGB), полученные из цифровых изображений, были изучены с помощью факторного анализа. Результаты показали, что отдельные данные RGB представляют разные вклады. С другой стороны, общая интенсивность цветов предлагается как четвертая переменная в цифровой колориметрии и может интерпретироваться как дополнительная информация. Хемометрическое исследование свидетельствует о том, что аналитическая информация для количественных измерений состоит из двух частей: детерминированной, с ценным аналитическим интересом, и недетерминированной или неоченимой аналитической информации. Эти результаты были выявлены после уменьшения числа переменных, сжатия информации с помощью метода анализа главных компонент и Фурье-преобразований.

Цветометрия использовалась для изучения реакции $Ti(IV)$ с перекисью водорода в 0,09 М серной кислоте [90]. В результате образуется раствор комплексного соединения желто-оранжевого цвета. Параметры цветовых компонент в системе RGB линейно коррелируют с концентрацией $Ti(IV)$ в диапазоне от 2,0 до 30,0 мг/л, предел обнаружения составляет 0,6 мг/л. Цветометрию использовали в дальнейшем для анализа содержания Ti в типичных пластиках.

Метод цветометрии применен для анализа радиационной стойкости монокристаллов CsI (Tl), используемых в детекторах γ -излучения [42], проведена оценка фотоустойчивости органических красителей, в частности люминофоров [2].

Для определения содержания йода в биодизеле разработан точечный тест на основе анализа цифровых изображений, полученных с помощью смартфона [28]. Тест основан на потреблении йода в реакции галогенирования ненасыщенных соединений в биодизеле. Оставшийся реагент определяли после образования комплекса с крахмалом, таким образом, обходя фоновое поглощение, присущее образцам биодизеля. Цифровые фотографии сделаны камерой мобильного телефона, затем рассчитаны значения

цветности в системе RGB с помощью бесплатного программного приложения (PhotoMetrix 1.1.1). Значения отражательной способности от красного канала были обратно пропорциональны интенсивности цвета из-за дополнительной окраски йодно-крахмального комплекса. Гексан использовали для разведения эталонного образца биодизеля, содержание йода которого было заранее определено методом Фридмана для построения калибровочных кривых. Линейный отклик наблюдается в диапазоне 10-106 г I₂ / 100 г биодизеля, описывается уравнением $S = 155 + 0,722C$ (г I₂ / 100 г), $r = 0,990$. Предлагаемая процедура, которая является первым применением точечного теста для анализа биодизеля, является практичной, недорогой и надежной. Кроме того, он использует менее токсичные химические вещества и сводит к минимуму количество реагента и образование отходов по сравнению с обычными методами определения йода.

Цветометрия в фармацевтическом анализе. В фармацевтической промышленности цветометрию [1] применяют как надежный способ контроля качества стоматологических составов в процессе их производства, проверки стабильности покрытия таблеток и т. п.

С использованием цветометрических характеристик изучена взаимосвязь между цветом зубного цемента и пасты. Создана и охарактеризована цветометрически металлокерамика для зубных коронок.

Были получены спектры поглощения и диффузного отражения структурных изомеров рибофлавинтетрабутиратов. Важная особенность рибофлавинтетрабутиратов заключается в том, что их цвет различается в твердом состоянии в зависимости от типа структурного изомера, а в растворах их спектры не отличаются. Это зависит от того, что в твердом состоянии присутствуют водородные связи. Метод цветометрии позволяет различать изомеры.

Цветометрия использовалась для изучения разных солнцезащитных кремов.

Разработана методика [91] определения флавоноидов в таблетках, со-

держащих рутин, с помощью анализа цифровых изображений полученных на сканере. Методика (исследование текстуры и окраски таблеток) дает возможность идентифицировать таблетки с одним действующим веществом разных производителей, предупреждать фальсификацию без использования химического анализа.

Разработан экспресс-метод количественного определения гидразида изоникотиновой кислоты в водных средах в диапазоне концентраций 5-35 г/л [92]. Метод основан на образовании оксида меди (I) при реакции гидразида с ионами меди на поверхности индикаторных таблеток оксида алюминия и последующей регистрации аналитического сигнала с помощью цветометрии или отражательной спектрофотометрии. Показана возможность определения вещества в таблетированной лекарственной форме препарата «Изониазид».

Разработаны [93] способы цветометрического и косвенного рентгенофлуоресцентного определения 8-гидроксихинолина, новокаина, кверцетина и тетрациклина в лекарственных препаратах с использованием химически модифицированного пенополиуретана. Разработанный подход может быть использован для определения действующих веществ в целях предварительного контроля качества лекарственных препаратов.

Разработаны [94] методики определения действующих веществ в лекарственных препаратах группы оксикамов по цветной реакции с 7-хлоро-4-нитробенз-2-окса-1,3-диазолом (НБД-хлорида), используя цветометрию и спектрофотометрию. Предложенные способы могут быть использованы для скринингового контроля качества лекарственных препаратов.

В работе [20] определяли аминокислоты по цветной реакции образования хелатных комплексов с Cu^{2+} в растворах [95]. Цветометрические функции рассчитывали в системе RGB. В работе проведен анализ аминокислот (глицина, β -аланина, изолейцина) и глицилглицина в интервале концентраций от 0.4 до 2.0 г/л. В качестве аппаратуры использовали бытовую цифровую фотокамеру и специальный бокс для стандартизации усло-

вий освещения (см. рис. 3). Найдено, что цветометрия дает возможность для анализа аминокислот в более широком интервале концентраций по сравнению с фотометрией. Также показано, что цветометрия дает сопоставимые по точности результаты.

Применение метода цветометрии в пищевой химии. Одной из важнейших характеристик, включаемых в перечень контролируемых показателей в ГОСТ, ТУ, ТИ, и других нормативных документах является цвет сырья и готовой продукции. Цвет может реагировать на минимальные изменения технологии получения и условия хранения продукции. Он является важным критерием качества исходного сырья и соблюдения технологической дисциплины при его переработке, Цвет коррелирует с биохимической природой процессов, происходящих при порче продукта. Обычно интенсивность цвета анализируется визуально в ходе органолептического определения с привлечением экспертов. Большинство существующих аналитических методик в лучшем случае предполагает сопоставление цвета анализируемого образца с цветом стандартного образца или цветовой шкалы. Широкие возможности представляет использование цветометрии взамен экспертной оценки.

В настоящее время большее число работ посвящено использованию метода цветометрии для контроля производства пищевых продуктов. Так существуют методики оценки качества коньяка [96], пива [97], растительного масла [98], молока [99], колбас [100], рыбы [101], классификации меда [102].

Цветометрическую систему XYZ [1] использовали для классифицирования на группы меда различного происхождения. При этом наряду с координатами цвета использовали другие характеристики (вязкость, содержание глюкозы и др.). Координаты цвета использовали также определения содержания соевых протеинов, изменения цветовых характеристик продукта в производстве колбас. Трехкоординатную цветовую систему использовали для исследования первой фазы свертывания молока, а также для оцен-

ки цвета молока, приготовленного из порошков. Разработана теория, позволяющая получать эмульсии с определенными цветовыми характеристиками. При этом координаты цвета рассчитывают из коэффициента диффузного отражения.

Цветометрические характеристики, полученные в различных системах (CIEXYZ, CIELUV, CIELAB, RGB), использовались для изучения природных антоцианов, извлеченных из красного винограда, малины, клубники и каркаде [103].

Для оценки цветности коньячных изделий наиболее распространен визуальный контроль, но уже появились работы по количественной цветометрии. Так, установлена [96] линейная зависимость цветометрических функций от содержания окрашенных компонентов в коньяках в системах LAB, LST и XYZ, с коэффициентом корреляции $R \geq 0,94$. Найдено, что координаты цвета образцов образуют в пространстве плоскость. Для системы XYZ получены подобные плоскости. В системе LST с уменьшением содержания окрашенных компонентов значения параметров L и S уменьшаются, а значения параметров T увеличиваются. В системе LAB с уменьшением содержания окрашенных компонентов значения параметров A увеличиваются, а B – уменьшаются, наблюдается смещение цветовой плоскости в область желтого цвета.

Так, в работе [104] предложено использовать метод цветометрии для количественного определения пищевого красителя желтого «Солнечный закат» в водных растворах, а также для определения констант его ионизации.

Применяют специальные индикаторы, меняющие цвет в зависимости от свежести и пригодности продуктов для употребления [105]. Разработан пигмент и защитный экран. Пигмент может потемнеть при активации, а затем в зависимости от изменений температуры и времени медленно светлеет. В зависимости от вида продукта и срока его хранения проводят калибровку временно-температурного индикатора по компонентам цветности R, G, B пигментов.

Предполагается, что цвет мясной эмульсии, полученный при рассеянии в обратном направлении от источника света, будет коррелировать со стабильностью и размером частиц измельчаемого мяса. Это явление использовано при применении волоконно-оптического сенсора как нового инструмента для прогнозирования стабильности эмульсий из свинины [106-107].

В работе [108] оценивали цветность йогуртера, изготовленного с применением пищевого красителя. Этот важный для продукта показатель оценивали с помощью специального прибора ColorMate в единицах светлота (L), насыщенность (a), цветовой тон (b), т. е. в шкале CIElab.

Цветометрия позволяет уйти от субъективности анализа цвета молока при выполнении экспертной оценки, стандартизировать и протоколировать параметры оценки. Так, в работах [99, 109-110] изучена белизна молока, сделан вывод о недостаточности только физико-химических показателей для оценки соблюдения технологии производства молочной продукции.

Щелочная фосфатаза представляет собой металлопротеин, встречающийся в естественных условиях в образцах сырого молока, и считается важным биомаркером в контроле качества молока. Разработан [111] биосенсор для обнаружения фосфатазы невооруженным глазом в пробах молока. Количественная оценка выполняется методом цветометрии с использованием смартфона. Обнаружение основывается на иммунокомплексировании между сенсором-зондом и ALP, которое дает сине-зеленый осадок в качестве аналитического сигнала. Проводили оценку в шкале RGB, где максимальная чувствительность была получена для канала красного цвета. На основании анализа диапазон для обнаружения фосфатазы находится в интервале от 10 до 1000 Ед/мл с пределом обнаружения $0,87(\pm 0,07)$ Ед/мл. Разработанный бумажный биосенсор может успешно применяться для обнаружения фосфатазы в сырых пробах молока, даже непосредственно на кухне.

Установка состоящая из светодиодов, галогенных ламп, светофилт-

ров, цифровой видеокамеры, ПК и специализированной программы «MeatMeter» [112] позволяет проводить оценку свежести мяса, отличать мясо с признаками NOR(), DFD() и PSE().

Цветовой анализ видеоизображений использован для оценки качества мяса птицы. В оптической установке использовалась цветная телевизионная камера, ПК и специально созданное программное обеспечение [113-114]. Доминирующая длина волны и насыщенность для каждой точки изображения использовались для анализа качества замороженных и размороженных образцов мяса птицы. В работе описываются возможные причины изменения в образцах содержания миоглобина, определяющего красный цвет мяса.

Описан [39] простой и относительно быстрый метод анализа цифровых изображений, полученных с помощью планшетного сканера. Метод использовался для одновременного определения четырех распространенных пищевых красителей, а именно: кармуазина, бриллиантового голубого, желтого заката и хинолинового желтого, в бинарных смесях, в продуктах без каких-либо предварительных стадий разделения. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными стандартным методом ВЭЖХ. Параметры, влияющие на результаты эксперимента, были оптимизированы. В оптимальных условиях метод обеспечивал приемлемые линейные диапазоны (20-250 мг / л) с коэффициентами корреляции выше 0,998, подходящей точностью (относительное стандартное отклонение $\leq 4,5\%$) и пределами обнаружения между 4,82 и 8,05 мг / л.

Для обнаружения формальдегида была изготовлена биоразлагаемая окрашенная пленка в портативной трубке [115]. В результате реакции колориметрических реагентов с формальдегидом возникало желтое окрашивание. Интенсивность синего канала на цифровом изображении желтого продукта имеет линейную зависимость в диапазоне 0-25 мг/л с низким пределом обнаружения $0,7 \pm 0,1$ мг/л. Разработанный метод может быть использован для анализа пищевых продуктов (например, рыбы и кальмаров).

Данная методика определения имеет низкую стоимость (~0.04 USD/test).

В работе [116] предлагается использовать цветометрию для определения железа в белом вине. Метод основан на реакции ионов железа (II) с 1,2-ортофенантролином в качестве хромогенного реагента. Общее содержание железа определяли с использованием того же реагента после добавления в качестве восстановителя хлорида аммония. В обоих случаях цифровые изображения сохранены в формате JPG, которые потом анализировали, используя аддитивную цветовую модель RGB. Сравнение результатов, полученных для общего железа методом цветометрии, с результатами, полученными с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии, подтвердило точность метода.

Быстрое обнаружение остатков антибиотиков в повседневной жизни очень важно для безопасности пищевых продуктов. В качестве аналитической модели антибиотиков был взят стрептомицин [117], интенсивность флуоресценции которого уменьшалась с увеличением концентрации. С помощью камеры смартфона получали изображения флуоресценции от образцов, а приложение Touch Color, установленное в смартфоне, считывало значения RGB изображений. Была установлена линейная зависимость между значениями компоненты цветности G и концентрациями стрептомицина в диапазоне 0,1–100 мкМ. Предел обнаружения составлял 94 нМ, что было ниже значения, установленного Всемирной организацией здравоохранения. Методику применили для определения стрептомицина в образцах кур и молока.

В качестве портативного инструмента для мониторинга тетрациклина в коровьем молоке использован iPhone [26]. Для iPhone было разработано приложение ColorComp, которое анализирует цифровые изображения для определения концентрации тетрациклина в молоке. Предварительно для серии стандартных растворов получены значения цветовых характеристик; красного (R), зеленого (G), синего (B), оттенка (H), насыщенности (S), яркость (V) и серого (Gr). Приложение для iPhone может быть использовано для анализа следов тетрациклина в молоке.

Проводился анализ жесткости и содержания Са в природных водах, в воде городской сети, в минеральных и бутилированных образцах [118]. Для этого использовали хромогенную реакцию между ионами Са (II) и глиоксаль-бис (2-гидроксианилом). В щелочной среде реакция дает растворы оранжево-красного цвета. Интенсивность компонент цветности в системе RGB линейно коррелировала с содержанием Са (II) в диапазоне 0,2-2,0 мг/л. Используя компоненту G, можно разработать простой и надежный метод определения Са. Правильность методики оценивали с помощью альтернативных методов пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и титриметрии.

Разработана методика анализа содержания общего фосфора в воде с использованием цветометрии [119]. При сравнении цветометрии и спектрофотометрии обсуждались факторы, влияющие на цифровое изображение, и выбраны оптимальные условия одной и той же взаимодействующей системы. Результаты определений для проб воды согласуются с данными, полученными с использованием спектрофотометрического метода.

В работе [120] проводилась разработка и валидация аналитической методики определения меди в образцах спирта сахарного тростника. Для определения концентрации меди использовался купризон-бидентатный органический реагент, который образует с медью синий хелат в щелочной среде. Были получены линейная зависимость при концентрациях 0,75-5,00 мг/л с коэффициентом $r^2=0,9988$, и предел обнаружения и количественного определения 0,078 мг/л и 0,26 мг/л, соответственно. Для исследований точности были получены проценты восстановления от 98 до 104 %. Сравнение результатов концентрации меди в спирте сахарного тростника с использованием метода цветометрии и пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии в качестве эталонного метода не выявило существенных различий между обоими методами. Таким образом, цветометрическая методика позволяет использовать цифровые камеры и смартфоны для оценки колориметрической реакции и характеризуется практичностью, быстротой,

точностью, высокой портативностью и низкой стоимостью.

Для решения задач идентификации сырья разных производителей использовали цветовой колориметрический метод, примененный для оценки качественных признаков мяса говядины, свинины и птицы [121-124]. Известные к настоящему моменту времени способы оценки качества мясного сырья трудоемки, требуют длительного времени и дорогостоящего оборудования. Для экспресс-оценки качества мяса могут быть использованы оптические методы. Так, в [125] изучен метод цветового анализа видеоизображений для исследования качества мяса. Изучались возможности для количественного описания образцов и установления связей оптических свойств мяса птицы различных видов с особенностями условий их содержания, кормления, убоя и хранения, которые предоставляют такие интегральные цветовые характеристики как доминирующая длина волны и насыщенность. Найдены выраженные цветовые различия между белым и красным мясом. Применяемый метод дает возможность для обнаружения интенсивных деструктивных процессов, которые могут проявляться при нарушении технологии выращивания, при несоблюдении технологии хранения и др. Оптические параметры, измеренные для ткани, достоверно дают вести оценку качественных изменений замороженного и размороженного мяса птицы, позволяют определять длительность хранения мяса, его пригодность для употребления в пищу согласно нормативным документам. В работе [126] показана возможность цифровой цветометрии количественно контролировать цвет животного жира, который зависит от возраста скота.

Известно, что цветное число для рафинированных масел является нормированным параметром их качества, и оно обратно пропорционально степени их очистки. Интенсивность окраски или цветное число согласно ГОСТу может быть определено при сравнении цвета исследуемого масла с цветом стандартных растворов йода. В работе [98] цветное число измеряли с помощью планшетного сканера и цифровой фотокамеры. Для определения цветного числа растительных масел применяли зависимость синей

компоненты В в системе RGB. Роль зеленой и красной компоненты (G и R) может увеличиваться при контроле растительных масел, содержащих, например, хлорофилл, или другие окрашенные примеси. Найдено, что цветометрическая методика с использованием цифрового фотоаппарата и планшетного сканера дает относительное стандартное отклонение S_r не более 0.08, как и большинство физико-химических методов.

Преимущества и недостатки метода цветометрии. По сравнению с фотоэлектроколориметрией метод цветометрии показывает большую неприязательность при подготовке образцов. Возможно использование цветометрии для определения аналитов в широком круге объектов анализа. Среди них: вода [3, 16, 118, 127-147], фармацевтические препараты [148-150], метеоритная порода [151], напитки [97, 152-154], (чай, вино, пиво и др.), пластмасса [155], дождевые осадки, листья растений [156], почва [157], продукты питания [158], биологические жидкости (сыворотка и плазма крови, слюна, моча) [47, 53-56, 159-169]. При этом образцы могут быть неоднородными, непрозрачными, мутными в отличие от образцов при фотоколориметрическом или спектрофотометрическом анализе.

В работе [170] отмечено, что цветометрические характеристики сорбатов (насыщенность окраски, цветовой тон, яркость, разнооттеночность) могут служить наряду с характеристиками спектроскопии диффузного отражения для определения константы диссоциации органических реагентов, повышения чувствительности и точности измерения концентрации ионов металлов с помощью непрозрачных оптических сенсоров [171-173].

Показано [174] преимущество метода химической цветометрии перед классическими физико-химическими методами при изучении протолитических равновесий в растворах красителей на примере кверцетина. Авторы используют координаты цвета в системах CIEXYZ и CIELAB, характеристики – насыщенность цвета (S) и удельное цветовое различие (SCD).

В работе [175] показаны преимущества цветометрии перед спектрофотометрией при определении концентрации метилового оранжевого в водных растворах.

Одним из недостатков визуального детектирования шкал цветности является наличие трудностей при определении яркости, светлоты, цветового тона у некоторого процента людей [2], фактор возможного несоответствия спектральной чувствительности глаза и психологического предпочтения цветовых оттенков которые искажают результаты наблюдений. Эту проблему решает использование цифровой регистрации и дальнейшей обработки изображений в цифровой цветометрии. Кроме того, многократное повторение визуальных тест-шкал с дальнейшей цифровой регистрацией позволяет построить усредненную по параметрам цветности тест-шкалу, распечатать на бумаге ее имитацию и использовать в дальнейшем в качестве стандарта.

Использование цифровых устройств, например цифровых фотоаппаратов, планшетных сканеров, планшетных компьютеров, смартфонов вместо оптических и видеоденситометрических приборов для фиксирования цифровых изображений с последующей компьютерной обработкой является очень экономичным. Для примера, стоимость цифровых фотокамер, планшетных компьютеров, смартфонов колеблется в пределах 10-25 тыс. руб., планшетного сканера – 3-5 тыс., а стоимость современных оптических приборов на порядок выше. Так фотоколориметры стоят от 50 до 100 тыс. руб., спектрофотометры до 500 тыс. руб. В этом плане наиболее перспективны компактные мобильные гаджеты, на которых установлено программное обеспечение, позволяющее обрабатывать электронное изображение непосредственно в гаджете, без дополнительного подключения к стационарному компьютеру.

Заключение. Цветометрия в настоящее время стала перспективным аналитическим методом [1, 2, 6, 13-15, 20, 42, 62, 109, 176-177]. К ее преимуществам можно отнести:

- доступность оборудования для анализа и программного обеспечения для обработки аналитического сигнала;

- невысокая стоимость анализа;
- высокая скорость;
- достаточно хорошая чувствительность;
- малое количество реактивов для однократного анализа;
- возможность использования в анализе концентрированных, разбавленных и непрозрачных образцов;
- увеличение количества информации в результате повышения числа фиксируемых аналитических сигналов;
- мобильность, возможность проведения идентификации и количественных определений на месте;
- возможность для автоматизации определений.

Таким образом, применение обработки цифровых изображений по цветности, использование различных цветовых систем цветности становится новым трендом в аналитической химии, анализе пищевой продукции. Среди направлений цветометрии можно выделить: сорбционную цветометрию, используемую для создания и анализа тест-шкал, реактивных бумаг; цветометрию, применяемую вместо органолептической оценки для анализа пищевых продуктов, фармацевтических препаратов, функциональных материалов; цветометрию, использующую цветные реакции, оптические свойства изучаемых систем для количественного анализа в качестве альтернативы другим физико-химическим методам. Общим среди этих направлений является использование систем цветности и применение устройств оцифровки аналитического сигнала.

К недостаткам цветометрии можно отнести возникающие разночтения в названии метода, отсутствие единой теории.

Список литературы

1. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. Т.70. №5. С. 411-428.

2. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Цветометрия в инструментальном и визуальном тест-анализе. Lambert Academic Publishing, 2014. 220 с.
3. Определение цветности воды с использованием цифровых технологий / О.В. Байдичева [и др.] // Безопасность жизнедеятельности. 2009. №1. С.23-25.
4. Visual and Colorimetric Lithium Ion Sensing Based on Digital Color Analysis / E. Hirayama [et al.] // Anal. Chem. 2000. V.72.№3. P.465-474. DOI: 10.1021/ac990588w
5. Морозко С.А., Иванов В.М. Тест-методы в аналитической химии. Раздельное определение меди и цинка методом цветометрии // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52. №8. С.858-865.
6. Цифровой цветометрический контроль качества строительных материалов / О.Б. Рудаков [и др.] // Науч. Вест. Ворон. Гос. Арх.-строит. Унив. 2013. Вып. №2 (7), С.104-120.
7. Усовершенствование способа определения фенолов по цветным реакциям с применением цифровых технологий / О.Б. Рудаков [и др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т.16. №4. С. 570-579.
8. Краски, покрытия и растворители. Д. Стойе, В. Фрейтаг (ред.); пер. с англ. под ред. Э.Ф. Ицко. СПб.: Профессия. 2007. 528 с.
9. Кириллов Е.А. Цветоведение. Л.: Легпромбытиздат. 1987. 128 с.
10. Джадд Д., Вышецки Г.М. Цвет в науке и технике. М: Мир. 1978. 592 с.
11. Шлифт Г.Ю. Цифровая обработка изображений. М.: Эком. 1997. 339 с.
12. Basic aspects and applicatijn of tristimulus colorimetry / K. Prasad [et al.] Talanta.1996. 43 (8). 1187-1206. DOI: 10.1016/0039-9140(96)01871-1.
13. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии / А.Н. Чеботарев [и др.] // Методы и объекты химического анализа. 2014. Т.9. №1. С.4-11.
14. Использование бытовых цветометрирующих устройств в количе-

ственном химическом анализе / В.В. Апяри [и др.] // Журн. анал. химии. 2017. Т.72. №11. с. 963-977.

15. Моногарова О.В., Осколок К.В., Апяри В.В. Цветометрия в химическом анализе // Журн. анал. химии. 2018. Т.73. № 11. С. 857-867. DOI: 10.1134/S0044450218110063.

16. Soldat D.J., Barac Ph., Lepore B.J. Microscale Colorimetric Analysis Using Desktop Scanner and Automated Digital Image Analysis // J. Chem. Educ. 2009. V.86. №5. P.617. DOI: 10.1021/ed086p617.

17. Biomedical imaging and sensing using flatbed scanners / E. Hirayama [et al.] // Lap chip. 2014. V.14. P.3248. DOI: 10.1039/C4LC00530A.

18. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. Применение цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных для определения органических веществ с использованием диазотированного пенополиуретана // Журн. аналит. химии. 2008. Т.63. №6. С.581-588. DOI: 10.1134/S1061934808060038

19. Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественное определения сорбированных веществ / Ю.Л. Шишкин [и др.] // Журн. анал. химии. 2004. Т. 59. № 2. С.119-124.

20. Цветометрия – новый метод контроля качества пищевой продукции / О.В. Байдичева [и др.] // Пищевая промышленность. 2008. №5. С. 20-22.

21. Экстракционно-хромато-цветометрическое определение сульфозокрасителей в водных средах и пищевых продуктах / П.Т. Суханов [и др.] // Материалы XIII Менделеевского съезда. С.225.

22. Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузионного отражения и цветометрических сканер-технологий / С.Г. Дмитриенко [и др.] // Вестн. Моск. Ун-та. 2004. Сер.2. Т.45. №2. С.131-138.

23. DNA detection using mobile phones / P.H. Chen [et al.] // Biosens. Bioelectron. 2011. V.26. Iss.11. P. 4349-4354. DOI: 10.1016/j.bios.2011.04.036.

24. Cellphone-based devices for bioanalytical sciences / J.R. Askim [et al.]

// Anal. Bioanal. Chem. 2014. V. 406. Iss. 14. P.3263-3277. DOI: 10.1007/s00216-013-7473-1.

25. Ozdalga E., Ozdalga E., Ahuja N. The smartpone in medicine: a review of current and potential use among phycians and students // J. Med. Internet Res. 2012. V.14. P. E128. DOI: 10.2196/jmir.1994.

26. Masawat P., Harfield A. An iPhone-based digital image colorimeter for detecting tetracycline in milk // Food Chemistry. Vol. 184. 2015. P.23-29. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.03.089.

27. Paper-based miniaturized immunosensor for naked eye ALP detection based on digital image colorimetry integrated with smartphone / K. Mahato, P. Chandra // Biosensors and Bioelectronics. 2019. Vol. P.9-16. DOI:10.1016/j.bios.2018.12.006.

28. A spot test for iodine value determination in biodiesel based on digital images exploiting a smartphone / S. Soares, M. J.A. Lima, F.R.P. Rocha // Microchemical Journal. 2017. Vol.133. P. 195-199. DOI: 10.1016/j.microc.2017.03.029.

29. Мини-спектрофотометр Eye-One Pro как альтернатива спектрофотометру диффузного отражения / В.В. Апяри [и др.] // Журн. аналит. химии. 2011. Т.66. №2. С.148-154.

30. Апяри V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Unusual application of common digital devices: Potentialities of Eye-One Pro mini-spectrophotometer – A monitor calibrator for registration of surface plasmon resonance bands of silver and gold nanoparticles in solid matrices // Sens. Actuators B. 2013. V.188. P. 1109 – 1115. DOI: 10.1016/j.snb.2013.07.097.

31. Экспресс-метод количественного определения нитритов методом компьютерной цветометрии с использованием новых реагентных композиций / Д.Ю. Марченко [и др.] // Химическая технология. 2015. Т. 16. №3. С.186-192.

32. Островская В.М., Прокопенко О.А., Серeda В.В., Марченко Д.Ю. Использование мини-спектрофотометра Eye-One Pro для ускоренного опре-

деления веществ с помощью тестовых средств / Тез. докл. III Всерос. конф. «Аналитика России 2009». Краснодар. 27 сентября-3 октября 2009. С. 147.

33. Апяри В.В., Батов И.В., Дмитриенко С.Г. Возможности миниспектрофотометра Eye-One Pro для определения органических соединений с применением диазотированного пеноуретана / Тез. Докл. Съезда аналитиков России и Школы молодых ученых «Аналитическая химия – новые методы и возможности». Москва. 26-30 апреля 2010. С. 25.

34. Ramazanova G.R., Tikhomirova T.I., Apyari V.V. Application of mini-spectrophotometer – a monitor calibrator Eye-One Pro for investigation of the optical characteristics of dyes in solid matrices // Theses of I International Saparica conference on chromogenic and emissive materials «IC3EM 2014». Saparica, Portugal. 8-10 September 2014. P. 227.

35. Островская В.М., Прокопенко О.А., Маньшев Д.А. Использование миниспектрофотометра Eye-One Pro для ускоренного определения веществ с помощью тестовых средств // Труды 25 ГОС НИИ МО РФ. М.: Изд. МБА, 2010. Вып. 56. С.227

36. Пантелеев В.Г. [и др.] Компьютерная микроскопия. М.: Техносфера. 2005. 304 с.

37. Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А., Селеменев В.Ф. Цифровая обработка изображений. Достоинства и недостатки // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2006. Т.6. Вып.6. С.1424-1429.

38. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. СПб.: Питер, 2009. 224 с.

39. Sorouraddin M.H., Saadati M., Mirabi F. Simultaneous determination of some common food dyes in commercial products by digital image analysis // Journal of Food and Drug Analysis. 2015. Vol.23, Iss.3. P.447-452. DOI: 10.1016/j.jfda.2014.10.007.

40. Исследование протолитических равновесий в растворах красителей с использованием функции полного цветового различия / А.Н. Чеботарев [и др.] // Укр. хим. журн. 2013. Т.79. №1. С.18-21.

41. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Возможности портативного фотоколориметра «Фототест» для его использования в экспресс-анализе // Завод. Лаборатория. 2012. Т.78. №3. С.24-27.
42. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Сравнение аналитических возможностей вариантов детектирования в цветометрическом экспресс-анализе с помощью портативных инструментов // Журн. Анал. Химии. 2012. Т.67. №8. С. 777-781.
43. Оптические и цветометрические характеристики 1-нитрозо-2-нафтол-3,6 –дисульфонов кобальта / В.М. Иванов [и др.] // Журн. анал. химии. 2007. Т. 62. №4. С.364-368.
44. Иванов В.М., Мамедова А.М. Фигуровская В.Н. Цветометрические характеристики двух- и трехкомпонентных 4-(2-пиридилазо) резорцинов ванадия (IV,V) // Журн. анал. химии. 2007. Т.62. №12. С.1254-1258.
45. Сніжко Д.В. Рефлектометр для біомедичних досліджень // Радіотехніка: Всеукр. міжвід. наук.-техн. зб. 2009. Т.156. С.263-267.
46. Determination of Chromium and Iron Using Digital Image-based Colorimetry / M.L. Firdausa [et al] // Procedia Environmental Sciences. Vol. 20, 2014, P.298-304. DOI: 10.1016/j.proenv.2014.03.037.
47. Байдичева О.В. Определение биологически активных веществ и контроль качества продукции методами, основанными на цифровом видеосигнале. Дис.... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 2009. 163 с.
48. Sakau H., Ozaki T., Ishikawa H. Global oxygen detection in water using luminescent probe on anodized aluminum // Sensors (Basel). 2009. V.9. P. 4151-4163. DOI: 10.3390/s90604151.
49. Askim J.R., Mahmoudi M., Suslick K.S. Optical sensor arrays for chemical sensing: the optoelectronic nose // Chem. Soc. Rev. 2013. V.42. P.8649-8682. DOI: 10.1039/C3CS60179J.
50. Optical molecular analysis using office flatbed photo scanner: New approaches and solutions // K.V.Oskolok [et al] // Talanta. 2018. Vol. 178. P.377-383. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.09.049.

51. Егоров В.М. Ионные жидкости для экстракции и создания химических сенсоров. Автореф. Дис.... канд. хим. наук. Москва: МГУ, 2008. 26 с.

52. DNA detection using mobile phones / D. Lee [et al] // Biosens and Bioelectronics. 2011. V.26. Iss. 11. P. 4349-4354. DOI: 10.1016/j.bios.2011.04.036

53. A smartphone platform for the quantification of vitamin D levels / S. Lee [et al] // Lab Chip. 2014. V.14. P.1437-1442. DOI: 10.1039/C3LC51375K.

54. Real-time measurement of human salivary cortisol for the assessment of psychological stress using a smartphone / S. Choi [et al] // Sens. Biosensing Res. 2014. V.2. P. 8-11. DOI: 10.1016/j.sbsr.2014.08.001.

55. Oncescu V., Mancuso M., Erikson D. Cholesterol testing on a smartphone // Lab Chip. 2014. V.14. P. 759-763. DOI: 10.1039/C3LC51194D.

56. Paper-based glucose biosensing system utilizing a smartphone as a signal reader / H.J. Chun [et al] // BioChip J. 2014. V. 8. P. 218-226. DOI: 10.1007/s13206-014-8308-7.

57. Coskun A.F., Wong J., Khodadadi D., Nagi R., Tey A., Ozcan A.A personalized food allergen testing platform on a cellphone // Lab Chip. 2013. V.13. P.636-640. DOI: 10.1039/C2LC41152K.

58. Guowei Hong M., Ronnier Luo, Peter A. Rhodes. A study of digital camera colorimetric characterization based on polynomial modeling // Color Research & Application. Vol. 26, Iss.1. DOI: 10.1002/1520-6378(200102)26:1.

59. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа // В.И. Дворкин. М.: Химия, 2001. 263 с.

60. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review / L.F. Capitan-Vallvey [et al] // Anal. Chim. Acta. 2015. V. 899. P.23-56. DOI: 10.1016/j.aca.2015.10.009.

61. Applications of everyday IT and communications devices in modern analytical chemistry: a review K. Grudpan [et al] // Talanta. 2015. V. 136. P. 84-94. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.12.042.

62. Оптический молекулярный анализ фармацевтических препаратов

с использованием офисного планшетного сканера: цветометрия и фотометрия / К.В. Осколок [и др.] // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2017. Т.20. №8. С.22-27.

63. Островская В.М. Хромогенные аналитические реагенты, закрепленные на носителях // Журн. анал. химии. 1977. Т.32. №9. С. 1820-1835.

64. Кузнецова О.В. Применение иммобилизованных органических реагентов в сорбционно-оптических и химических тест-методах: дис. канд. хим. наук / О.В. Кузнецова. Москва, 2000.

65. Ershova N.I. Diffuse reflection spectroscopy of indium sorbates with immobilized heterocyclic azo compounds / N.I. Ershova, V.M. Ivanov // Anal. Chim. Acta. 1998. P.235-241. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00180-9.

66. Иванов В.М., Морозко С.А., Качин С.В. Тест-методы в аналитической химии. Обнаружение и определение кобальта иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // Журн. анал. химии. 1994. Т. 49. № 8. С.857 - 861. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00180-9.

67. Кривошеев М.И., Кустарев А.К. Цветовые измерения. М: Энергоатомиздат. 1989. 241 с.

68. Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. Определение перхлоратов в поверхностной воде после сорбции их ионных ассоциатов с тионином // Тез. Докл. Сессии Научного совета НАН Украины по проблеме «Аналитическая химия». Харьков: 2007. С.96.

69. Экспериандова Л.П., Химченко С.В. Ряд фибоначчи в тест-анализе и граница зрительного восприятия // Методы и объекты химического анализа. 2008. Т.3. №1. С.113-116.

70. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Цветометрическая и стохастическая оценка границы зрительного цветовосприятия для целей визуального колориметрического анализа // Журн. анал. химии. 2014. Т.69. №4. С.363-368.

71. Селифонова Е.И. Реактивные индикаторные бумаги для тест-определения α -аминокислот / Е.И. Селифонова, О.А. Царевская. «Аналити-

ка и Аналитики»: рефераты докл. II Междунар. форума, Воронеж, 22-26 сент. 2008 г.: в 2 т. Воронеж: ВГТА. 2008. Т.1. С.167.

72. Цветометрическое изучение старения индикаторных бумаг с помощью сканера // Матюшин Д.Д., Гармаш А.В. / Сборник научных трудов SWORLD. Издательство: ООО «Научный мир» Т. 28 № 1 2011 С.13-14

73. Измерение цветовых характеристик индикаторных бумаг с помощью офисного сканера // Гармаш А.В., Козарь Т.В. Сборник научных трудов SWORLD. Издательство: ООО «Научный мир» Т. 28 № 1 2011 С.11-12.

74. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Пирокатехиновый фиолетовый в спектрофотометрических и новых оптических методах // Успехи химии. 2006. Т. 75. №3. С.283-295.

75. Иванов В.М., Кузнецова О.В., Гринева О.В. Сорбционное концентрирование кобальта и палладия и их раздельное определение в фазе сорбента методами цветометрии и спектроскопии диффузного отражения // Журн. анал. химии. 1999. Т.54. №3. С. 263-267.

76. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Раздельное определение 4-(2-тиазолилазо)резорцинатов никеля, цинка и кобальта в фазе сорбента методом цветометрии // Журн. анал. химии. 2000. Т.55. № 9. С.998-1003.

77. Апяри В.В. Химические реакции с участием пенополиуретанов и возможности их применения в химическом анализе / В.В. Апяри, С.Г. Дмитриенко, Ю.А. Золотов. Материалы XIII Менделеевского съезда. С. 73.

78. Бобкова Л.А. Сорбционно-цветометрическое определение кобальта(II), никеля(II), меди(II) на поверхности твердой фазы катионита КБ-2Э-7 / Л.А. Бобкова, Т.В. Односторонцева. «Аналитика и Аналитики»: рефераты докл. II Междунар. форума, Воронеж, 22-26 сент. 2008 г.: в 2 т. Воронеж: ВГТА. 2008.Т.1. С.153.

79. Алыкова Т.В. Сорбционно-цветометрическое определение тетрациклина в биологических жидкостях / Т.В. Алыкова, А.М. Салмахаева. «Аналитика и Аналитики»: рефераты докл. II Междунар. форума, Воронеж, 22-26 сент. 2008 г.: в 2 т. Воронеж: ВГТА. 2008. Т. 2. С. 516.

80. Selective pre and post blast trinitrotoluene detection with a novel ethylenediamine entrapped thin polymer film and digital image colorimetry // A. Choodum [et al] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. Vol. 252. P. 463-469. DOI: 10.1016/j.snb.2017.06.030.

81. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromacity: potential of the method, application arears and future prospects // *Russ. Chem. Rev.* 2001. V. 70. №5. P. 357-372.

82. Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Практическое руководство. М.: Изд-во МГУ, 2003. 33 с.

83. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 302 с.

84. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2001. Т. 42. № 2. С.103-105.

85. Селифонова Е.И. Некоторые подходы к разделению альфа-аминокислот методом зонального электрофореза / Е.И. Селифонова, Р.К. Чернова, И.В. Косырева. *Мат. XIII Менделеевского съезда*. С. 216.

86. Долوماتов М.Ю. Определение физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систв по корреляциям цвет–свойство в различных колориметрических системах / М.Ю. Долوماتов, Г.У. Ярмухаметова, Л.А. Долوماتов. «Аналитика и Аналитики»: рефераты докл. II Международн. форума, Воронеж, 22-26 сент. 2008 г.: в 2 т. Воронеж: ВГТА. 2008. Т. 2. С. 623.

87. Снигур Д.В., Чеботарёв А. Н., Бевзюк Е.В. Цветометрическое изучение кислотно-основных свойств некоторых хлоридов 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах // *Вест. Моск. ун-та. Серия 2: химия*. 2017. Т.58. №4. С.193-198. DOI: 10.6060/tcct.2017603.5418.

88. Бланк Т.А., Экспериандова Л.П., Лемишко Т.Н. Спектрофотометрическое определение влажности этиленгликоля с использованием сольва-

тохромных свойств хлораниловой кислоты // Аналитика и контроль. 2012. Т.16. №1. С. 61-67.

89. Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Бланк Т.А. Разработка и применение сенсора влажности жидкостей с цветометрическим детектированием / Тезисы IX Всеукраїнської конференції з аналітичної хімії, Донецьк, 16-20 вересня 2013. С.147.

90. Chemometric interpretation of digital image colorimetry. Application for titanium determination in plastics / A. Lopez-Molinero [et al] // Microchemical Journal. Vol.96, Iss.2, 2010, P.380-385. DOI: 10.1016/j.microc.2010.06.013.

91. Бузук Г.Н., Кузьмичева Н.А. Цветометрический и денситометрический методы анализа в стандартизации таблеток «Аскорутин» и «Рутаскорбин» // Вестник фармации. 2011. Т. 53. №3. С. 12-18.

92. Новый экспресс-метод определения гидразида изоникотиновой кислоты в водных растворах с применением отражательной спектрофотометрии и цветометрии / Л.В. Зрелова [и др.] // Журн. анал. химии. 2018. Т. 73. №: 3. С.198-204.

93. Цветометрическое и косвенное рентгенофлуоресцентное определение лекарственных веществ с использованием химически модифицированных пенополиуретановых сорбентов / А.А. Чапленко [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. 2017. Т.51. №8. С.55-59.

94. Чапленко А.А., Моногарова О.В., Осколок К.В. Спектрофотометрическое и цветометрическое определение действующих веществ в лекарственных препаратах группы оксикамов // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2017. Т.20. №3. С. 7-12.

95. Определение аминокислот в виде комплексов с медью / Е.Р. Рощаль [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. 1988. №6. С. 30-33.

96. Цветометрия в анализе коньячных изделий / С.В. Вахлевский [и др.] // Вест. Краснояр. Гос. Ун-та. 2006. №2. С. 27-32.

97. Байдичева О.В., Рудаков О.Б., Хрипушин В.В. Цифровой метод определения цвета пива // Пиво и напитки. 2008. №6. С. 44-45.

98. Хрипушин В.В. Цветометрические методики определения цветного числа растительных масел / В.В. Хрипушин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т.74. №5. С. 9-13.

99. Кучменко Т.А., Погребная Д.А., Хрипушин В.В. Новые инструментальные методы оценки органолептических показателей молока // Аналитика и контроль. 2012, Т.16. №3. С. 289-298.

100. Chasco J. Lizaso G., Berian M. Cured color development during sausage processing // Meat Science. 1996. Vol.44. №3. P. 203-211 DOI: 10.1016/S0309-1740(96)00092-7.

101. Otoniel C., Nelson B., Jea'n M. Color change kinetics of sardine sheets during vacuum pulse osmotic dehydration // J. Food Eng. 2006. Vol. 75. №1. P.21-26. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.03.046.

102. Mateo R., Bosch-Reig F. Classification of Spanish unifloral honeys by discriminant analysis of electrical conductivity, color, water content, sugars, and pH // J. Agric. Food Chem. 1998. Vol. 46. №2. P. 393-400. DOI: 10.1021/jf970574w.

103. Перикова Л.И. Колориметрический анализ пищевых красителей растительного сырья / Л.И. Перикова, А.Д. Хайрутдинова, В.М. Болотов, О.Б. Рудаков, В.В. Хрипушин. «Аналитика и Аналитики»: каталог рефератов и статей Междунар. форума, Воронеж, 2-6 июня 2003 г. Воронеж: ВГТА. 2008. Т.2. С. 470.

104. Кислотно-основные и цветометрические характеристики пищевого красителя желтый «Солнечный закат» / А.Н. Чеботарев [и др.] // Вісник ОНУ. Хімія. 2014. Т.19. Вип. 2(50). С. 50-57.

105. Леви Й. Индикатор свежести продуктов // Масла и жиры. 2008. №1. С.12-13.

106. G. Nieto, Y.L. Xiong, G. Ros, F.A. Payne, M. Castillo. Light backscatter fiber optic sensor: a new tool for predicting the stability of pork emulsion // 59th International Congress of Meat Science and Technology, 2013, Izmir, Turkey, O-18.

107. Горбунова Н.А. Неразрушающие методы контроля качества мяса и мясных продуктов // Все о мясе, №3. 2014. С.44-47.

108. Товароведная характеристика йогуртера фруктового с применением некоторых красителей // Ю.Г. Исаев [и др.] // Биотехнология. 2014. №1. С.70-74.

109. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Цифровая цветометрия в контроле качества молочной продукции // Переработка молока. 2018. №7. С.48-51.

110. Новый метод исследования сохранности продукции / В.В. Хрипушин [и др.] // Молочная промышленность. 2008. №10. С. 26-28.

111. Mahato K., Chandra P. Paper-based miniaturized immunosensor for naked eye ALP detection based on digital image colorimetry integrated with smartphone // Biosensors and Bioelectronics. 2019. Vol. 128. P. 9-16. DOI: 10.1016/j.bios.2018.12.006.

112. Установки для экспресс-оценки свежести мяса / А.Ф. Алейников [и др.] // Достижения науки и техники АПК. 2013. №4. С.74-77.

113. Портативный анализатор цвета поверхности образцов биологической ткани / И.Г. Пальчикова [и др.] // Сибирский научный вестник. 2013. №17. С.171-175.

114. Пальчикова И.Г., Обидин Ю.В., Смирнов Е.С., Алейников А.Ф., Чугуй Ю.В. Программное обеспечение экспериментальной установки для измерения цветковых характеристик мяса // Сборник научных докладов ВИМ. 2013. Т.2. С. 343-346.

115. Wongniramaikul W., Limsakul W., Choodum A. A biodegradable colorimetric film for rapid low-cost field determination of formaldehyde contamination by digital image colorimetry // Food Chemistry. Vol. 249, 2018, P.154-161. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.01.021.

116. Speciation analysis based on digital image colorimetry: Iron (II/III) in white wine/ J.H.S. Neto [et al] // Talanta. 2019. Vol.194. P.86-89. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.09.102.

117. Point-of-care testing for streptomycin based on aptamer recognizing

and digital image colorimetry by smartphone / B. Lin [et al] // Biosensors and Bioelectronics. 2018. Vol. 100. P.482-489. DOI: 10.1016/j.bios.2017.09.028.

118. Feasibility of digital image colorimetry – application for water calcium hardness determination / A Lopez-Molinero [et al] // Talanta. 2013. V.103. P.236-244. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.10.038.

119. Determination of Total Phosphorus in Water Sample by Digital Imaging Colorimetry / C. X. Yang [et al] // Chinese Journal of Analytical Chemistry. 2007. Vol.35, Iss.6, P.850-853. DOI: 10.1016/S1872-2040(07)60059-0.

120. A digital image method of spot tests for determination of copper in sugar cane spirits / Pessoa K. D. [et al] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2017. Vol. 185. P. 310-316. DOI: 10.1016/j.saa.2017.05.072.

121. Цифровая видеосистема для определения и анализа цветовых характеристик мясного сырья / А.Ф. Алейников [и др.] // Сиб. Вест. С.-х. науки. 2013. №1. С.78-88.

122. Алейников А.Ф. Новый метод определения качества мяса / А.Ф. Алейников, И.Г. Пальчикова, Чугуй Ю.В. В сборнике: Пища. Экология. Качество. Труды XII международной научно-практической конференции. 2015. С. 56-61.

123. Видео анализатор количественных цветовых характеристик образцов / И.Г. Пальчикова [и др.] // Приборы. 2014. №12. С.38-44.

124. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ №2014615176. Компьютерная программа «Анализ цвета поверхности образцов биологической ткани ColourVideoTool» / А.Ф. Алейников, И.Г. Пальчикова, Ю.В. Чугуй, В.В. Воробьев, Ю.Д. Макашев, Т.В. Ярушев – Заявка №2014610774. Дата поступления 05 февраля 2014 г. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 20 мая 2014 г.

125. Алейников А.Ф., Пальчикова И.Г., Смирнов Е.С. Оценка качества мяса птицы по результатам анализа его цветовых характеристик // Вычислительные технологии. 2016. Т. 21. № S1. С. 27-40.

126. Разработка методики контроля цвета животных жиров при комплексной оценке их физико-химических показателей / И.Н. Семенова [и др.] // Масла и жиры. 2006. №2. С.3-4.

127. Colorimetric sensing of anions in water using ratiometric indicator-displacement assay / Feng L. [et al] // Anal. Chim. Acta. 2012. V.743. P.1-8. DOI: 10.1016/j.aca.2012.06.041.

128. Colorimetric filtrations of metal chelate precipitations for the quantitative determination of nickel (II) and lead (II) / Feng L. [et al] // Analyst. 2011. V. 136. P.4197-4203. DOI: 10.1039/C1AN15290D.

129. Use of the Hue parameter of the Hue, saturation, value color space as a quantitative analytical parameter for bitonal optical sensors / K. Cantrell [et al] // Anal. Chem. 2010. V.82. P. 531-542. DOI: 10.1021/ac901753c

130. A surface fit approach with a disposable optical tongue for alkaline ion analysis / Erenas M.M. // Anal. Chim. Acta. 2011. V. 694. P. 128-135. DOI: 10.1016/j.aca.2011.03.043.

131. Disposable optical tongue for alkaline ion analysis / M.M. Erenas [et al] // Sens. Actuators B. 2011. V. 156. P. 976-982. DOI: 10.1016/j.snb.2011.03.016

132. Shokrollahi A., Shokrollahi N. Determination of Mn^{2+} ion by solution scanometry as a new, simple and inexpensive method // Quim. Nova. 2014. V. 37. P. 1589- 1593. DOI: 10.5935/0100-4042.20140277

133. Feasibility of the use of disposable optical tongue based on neural networks for heavy metal identification and determination / M. Ariza-Avidad [et al] // Anal. Chim. Acta. 2013. V.783. P. 56-64. DOI: 10.1016/j.aca.2013.04.035

134. Многоканальный капельно-сканерный колориметр для анализа содержания опасных химических веществ в воде / И.В. Кумпаненко [и др.] // Хим. физика. 2012. Т. 31. №10. С.52-52.

135. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Аналитические возможности цифровых цветометрических технологий. Определение нитрит-ионов с использованием пенополиуретана // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Хи-

мия. 2011. Т.52. №1. С.36-42.

136. Abbaspour A., Mirrahmadi., Khajehzadeh A. Disposable sensor for quantitative determination of hydrazine in water and biological sample// *Anal. Methods*. 2010. V. 2. P. 349-353. DOI: 10.1039/B9AY00291J.

137. CPE-paptode as a new technique for determination of dyes application for determination of acid red 151 / A. Shokrollahi [et al] // *Anal. Methods*. 2012. V.4. P.502-507. DOI: 10.1039/C2AY05643G.

138. Tristimulus colorimetry using a digital still camera and its application to determination of iron and residual chlorine in water samples / Y. Suzuki [et al] // *Anal. Sci*. 2006. V.22. P. 411-414. DOI: 10.2116/analsci.22.411.

139. BODIPY-based fluorometric sensor array for the highly sensitive identification of heavy-metal ions / L.Y. Niu [et al] // *Anal. Chim. Acta*. 2013. V. 775. P. 93-99. DOI: 10.1016/j.aca.2013.03.013.

140. Printed disposable colorimetric array for metal ion discrimination / M. Ariza-Avidad [et al]// *Anal. Chem*. 2014. V. 86. P.8634-8641. DOI: 10.1021/ac501670f.

141. A simple and inexpensive high resolution color ratiometric planar optode imaging approach: application to oxygen and pH sensing / M. Larsen [et al] // *Limnol. Oceanogr. Methods*. 2011. V.9. P.348. DOI: 10.4319/lom.2011.9.348.

142. Injet-printed disposable metal coplexing indicator-displacement assay for sulphide determination in water / M. Ariza-Avidad [et al] // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 872. P.55-62. DOI: 10.1016/j.aca.2015.02.045.

143. Sumriddetchkajorn S., Chaitavon K., Intaravanne Y. Mobile device-based self-referencing colorimeteere for monitoring chlorine concentration in water // *Sens. Actuators B*. 2013. V. 182. P. 592-597. DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.080.

144. Detection and spatial mapping of mercury contamination in water samples using a smartphone / Q. Wei [et al] // *ACS Nano*. 2014. V. 8. P. 1121-1129. DOI: 10.1021/nn406571t.

145. Sub-ppm quantification of Hg (II) in aqueous media using both the

naked eye and digital information from pictures of a colorimetric sensory polymer membrane taken with the digital camera of a conventional mobile phone / H. El Kaoutit [et al] // *Anal. Methods*. 2013. V.5. P. 54-58. DOI: 10.1039/C2AY26307F.

146. Mobile phone platform as a portable chemical analyzer / A. Garcia [et al] // *Sens. Actuators B*. 2011. V. 156. P. 350-359. DOI: 10.1016/j.snb.2011.04.045.

147. Lowcost method for quantifying sodium in coconut water and seawater for undergraduate analytical chemistry laboratory: flame test, a mobile phone camera, and image processing / E.P. Moraes [et al] // *J. Chem. Educ.* 2014. V.91. P. 1958-1960. DOI: 10.1021/ed400797k.

148. Kompany-Zaher M., Mirzaei S. Genetic algorithm-based method for selecting conditions in multivariate determination of povidone-iodine using hand scanner // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V.521. P. 231-236. DOI: 10.1016/j.aca.2004.05.067.

149. Abbaspour A., Khajehzadeh A., Noori A. A sample and selective sensor for the determination of ascorbic acid in vitamin C tablets based on paptode // *Anal. Sci.* 2008. V. 24. P.721-725. DOI: 10.2116/analsci.24.721.

150. Digital image-based flame emission spectrometry / W.D.S. Lyra [et al]// *Talanta*. 2009. V. 77. P. 1584-1589. DOI: j.talanta.2008.09.057.

151. Quantitative colorimetric-imaging analysis of nicel in iron meteorites / L.L. Zamora [et al]// *Talanta*. 2011. V.83. P.1575-1579. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.11.058

152. A sample paper-based microfluidic device for the determination of the total amino acid content in a tea leaf extract / L. Cai [et al]// *J. Chem. Educ.* 2013. V.90. P. 232-234. DOI: 10.1021/ed300385j.

153. Direct quantitative evaluation of complex substances using computer screen photo-assisted technology: the case of red wine / A. Alimelli [et al] // *Anal. Chim. Acta*. 2007. Vol.597. Iss.1. P. 103-112. DOI: 10.1016/j.aca.2007.06.033.

154. A digital image-based micro-flow-batch analyzer / M.B. Lima [et al] // *Microchem. J.* 2013. V.106. P.238-243. <https://doi.org/> DOI: 10.1016/j.microc.2012.07.010.

155. Igbal Z., Bjorklund R.B. Assessment of a mobile phone for use as a spectroscopic analytical tool for foods and beverages // *Int. J. Food Sci. Technol.* 2011. V. 46. Iss. 11. P. 2428-2436. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2011.02766.x.

156. Chemometric interpretation of digital image colorimetry. Application for titanium determination in plastics / A. Lopes-Molinero // *Microchem. J.* 2010. V.96. P.380-385. DOI: 10.1016/j.microc.2010.06.013.

157. Estimation of chlorophyll on leaves using portable digital camera / D.N. Dani [et al] // *Physiol. Mol. Biol. Plants.* 2005. V.11. P.321-326.

158. Rapid quantitative colourimetric tests for trinitrotoluene (TNT) in soil / A. Choodum [et al] // *Forensic Sci. Int.* 2012. V.222. P.340-345. DOI: 10.1016/j.forsciint.2012.07.014.

159. A personalized food allergen testing platform on a cellphone / A.F. Coskun [et al] // *Lab Chip.* 2013. V.13. P.636-640. DOI: 10.1039/C2LC41152K.

160. Paper-based microfluidic devices for analysis of clinically relevant analytes present in urine and saliva / S. Klasner [et al] // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. V.397. Iss.5. P. 1821-1829. DOI : 10.1007/s00216-010-3718-4.

161. Paper bioassay based on ceria nanoparticles as colorimetric probes / M. Ornatska [et al] // *Anal. Chem.* 2011. V. 83. P. 4273- 4280. DOI: 10.1021/ac200697y.

162. Integrated separation of blood plasma from whole blood for microfluidic paper-based analytical devices / X. Yang [et al] // *Lab Chip.* 2012. V.12. P. 274-280. DOI: 10.1039/C1LC20803A.

163. Cassano C., Fan Z.H. Laminated paper-based analytical devices (LPAD): fabrication, characterization, and assays // *Microfluid. Nanofluid.* 2013. V. 15. Iss. 2. P. 173-181. DOI: 10.1007/s10404-013-1140-x.

164. Simple paper-based test for measuring blood hemoglobin concentration in resource-limited settings / X. Yang [et al] // *Clin. Chem.* 2013. V.59. P.

1506-1513. DOI: 10.1373/clinchem.2013.204701.

165. Qian S., Lin H. A colorimetric indicator-displacement assay array for selective detection and identification of biological thiols // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. Iss. 7. P. 1903-1908. DOI: 10.1007/s00216-013-7591-9.

166. Abbaspour A., Valizadeh H., Khajehzadeh A. A simple, fast and cost effective method for detection and determination of dopamine in bovine serum // *Anal. Methods.* 2011. V. 3. P. 1405-1409. DOI: 10.1039/C1AY00003A.

167. Abe K. Suzuki K., Citterio D. Inkjet-printed microfluidic multianalyte chemical sensing paper // *Anal. Chem.* 2008. V.80. P. 6928-6934. DOI: 10.1021/ac800604v.

168. Chemical synthesis and sensing in inexpensive thread-based micro-devices / S.S. Banerjee [et al] // *Sens. Actuators B.* 2013. V. 186. P. 439-445. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.036>.

169. Functional gold nanoparticles coupled with microporous membranes: a flow controlled assay for colorimetric visualization of proteins / Y.Y. Chen [et al] // *Analyst.* 2014. V. 139. Iss. 22. P. 5977-5982. DOI: 10.1039/C4AN01269K.

170. Optimization of a paper-based ELISA for a human performance biomarker / R.C. Murdock [et al] // *Anal. Chem.* 2013. V.85. Iss. 23. P. 11634-11642. DOI: 10.1021/ac403040a.

171. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей / С.Б. Саввин [и др.] // *Рос.хим. ж (Ж. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.* 2008. Т. LII. №2. С.7-16.

172. Иванов В.М., Ершова Н.И. Оптические и цветометрические характеристики 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолята индия. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1998. Т. 39. № 3. С. 170-174.

173. Иванов В.М., Кузнецова О.В., Гринева О.В. Сорбционное концентрирование кобальта и палладия и их раздельное определение в фазе сорбента методами цветометрии и спектроскопии диффузного отражения. // *Журн. аналит. химии.* 1999. Т. 54. N 3. С. 263-267.

174. Саввин С.Б., Михайлова А.В. Модифицированные и иммобили-

зованные органические реагенты // Журн. анал. химии. 1996. Т.51. №1. С.49-56.

175. Чеботарев А.Н., Снигур Д.В. Цветометрическое изучение кислотно-основных свойств кварцита в водных растворах // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. №7. С.53-57.

176. Иванов В.М., Цепков М.Г., Фигуровская В.Н. Оптические, цветометрические и кислотно-основные характеристики метилового оранжевого // Вестн. моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2010. Т.51, №6. С.445-449.

177. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. СПб.: Лань, 2015. 361 с.

178. Pathare P.B., Opara U. L., Fahad Al-Said Al-J. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review // Food Bioprocess. Technol. 2013. No 6. Iss. 1. P.36–60. DOI: 10.1007/s11947-012-0867-9

References

1. Ivanov V. M., Kuznetsova O. V. Chemical colorimetry: possibilities of the method, applications and prospects. Uspekhi khimii. 2001. Vol. 70. No. 5. P. 411-428.

2. Himchenko, S. V., Experientia L. P. Citometria in tool and visual test analysis. Lambert Academic Publishing, 2014. 220 p.

3. Determination of colour of water with the use of digital technologies / O. V. Begicheva [et al.] // health and Safety. 2009. No. 1.P. 23-25.

4. Visual and Colorimetric Lithium Ion Sensing Based on Digital Color Analysis / E. Hirayama [et al.] // Anal. Chem. 2000. V.72.№3. P. 465-474. DOI: 10.1021/ac990588w.

5. Frost, S. A., Ivanov V. M. Test methods in analytical chemistry. Separate determination of copper and zinc by colorometry // Journal. analyte. chemistries. 1997. Vol.52, No. 8. P. 858-865.

6. Digital colorimetric quality control of building materials / O. B. Rudakov [et al.] // Scientific. West. Crow. State. ARH.-builds. Univ. 2013. Issue. No. 2 (7), P. 104-120.
7. Improvement of the method for determining phenols by color reactions using digital technologies / O. B. Rudakov [et al.] // Analytics and control. 2012. Vol. 16. No. 4. P. 570-579.
8. Paints, coatings and solvents. D. Stolle, B. Freitag (ed.); translated from English. ed. by E. F. Itsko. SPb.: Profession. 2007. 528 p.
9. Kirillov E. A. Color Science. L.: Legprombytizdat. 1987. 128 p.
10. Judd D., Vyshtsky G. M. Color in science and technology. M: Peace. 1978. 592 p.
11. Dressing G. Yu. Digital image processing. M.: EKOM. 1997. 339 p.
12. Basic aspects and applicatijn of tristimulus colorimetry / K. Prasad [et al.] Talanta.1996. 43 (8). 1187-1206. DOI: 10.1016/0039-9140(96)01871-1.
13. Analysis of trends in the development of the method of chemical colorimetry / A. H. Chebotarev [et al.] // Methods and objects of chemical analysis. 2014. T. 9. No. 1. P. 4-11.
14. Citometria the use of consumer devices in the quantitative chemical analysis / V. V. Apari [et al.] // Zh. anal. chemistries. 2017. Vol. 72. No. 11. P. 963-977.
15. Monogarova O. V., Splinter, K. V., V. V. Apari Citometria in chemical analysis // Journ. anal. chemistries. 2018. Vol. 73. No. 11. P. 857-867. DOI: 10.1134/S0044450218110063.
16. Soldat D.J., Barac Ph., Lepore B.J. Microscale Colorimetric Analysis Using Desktop Scannerand Automated Digital Image Analysis // J. Chem.Educ. 2009. V.86. №5. 617 p. DOI: 10.1021/ed086p617.
17. Biomedical imaging and sensing using flatbed scanners / E. Hirayama [et al.] // Lap chip. 2014. V.14. 3248 p. DOI: 10.1039/C4LC00530A.
18. Apari V.V., Dmitrienko S.G. Application of digital camera and computer data processing for the determination of organic substances using diaste-

ranes polyurethane // J. Sib. analyte. chemistries. 2008. Vol. 63. No. 6. P. 581-588. DOI: 10.1134/S1061934808060038.

19. Application of the scanner and computer programs of digital image processing for quantitative determination of sorbed substances / Yu.L. Shishkin [et al.] // Journal. anal. chemistries. 2004. Vol. 59. No. 2. P. 119-124.

20. Citometria – a new method of quality control of food products / Begicheva O. V. [et al.] // Food industry. 2008. No. 5. P. 20-22.

21. Extraction-gas chromatography-determination of chromaticity saltatorial in aqueous media and food products / P.T. Sukhanov [and others] // proceedings of XIII Mendeleev Congress. 225 p.

22. The use of the reactions of diazotization and associatee involving polyurethane foam for the determination of nitrite ions using spectroscopy of diffusion reflection and chromaticity scanner technology / S. G. Dmitrienko [et al.] // Vestn. Mosk. UN-TA. 2004. Ser.2. Vol. 45. No. 2. P. 131-138.

23. DNA detection using mobile phones / P.H. Chen [et al.] // Biosens. Bioelectron. 2011. V.26. Iss.11. P. 4349-4354. DOI: 10.1016/j.bios.2011.04.036.

24. Cellphone-based devices for bioanalytical sciences / J.R. Askim [et al.] // Anal. Bioanal. Chem. 2014. V. 406. Iss. 14. P.3263-3277. DOI: 10.1007/s00216-013-7473-1.

25. Ozdalga E., Ozdalga E., Ahuja N. The smartpone in medicine: a review of current and potential use among phycians and students // J. Med. Internet Res. 2012. V.14. P. E128. DOI: 10.2196/jmir.1994.

26. Masawat P., Harfield A. An iPhone-based digital image colorimeter for detecting tetracycline in milk // Food Chemistry. Vol. 184. 2015. P.23-29. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.03.089.

27. Paper-based miniaturized immunosensor for naked eye ALP detection based on digital image colorimetry integrated with smartphone / K. Mahato, P. Chandra // Biosensors and Bioelectronics. 2019. Vol. P.9-16. DOI:10.1016/j.bios.2018.12.006.

28. A spot test for iodine value determination in biodiesel based on digital

images exploiting a smartphone / S. Soares, M. J.A. Lima, F.R.P. Rocha // *Microchemical Journal*. 2017. Vol.133. P. 195-199. DOI: 10.1016/j.microc.2017.03.029.

29. Mini-spectrophotometer Eye-One Pro as an alternative to the spectrophotometer, diffuse reflectance / V.V. Apari [et al.] // *Zh. analyte. chemistries*. 2011. Vol. 66. No. 2. P. 148-154.

30. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Unusual application of common digital devices: Potentialities of Eye-One Pro mini-spectrophotometer – A monitor calibrator for registration of surface plasmon resonance bands of silver and gold nanoparticles in solid matrices // *Sens. Actuators B*. 2013. V.188. P. 1109-1115. DOI: 10.1016/j.snb.2013.07.097.

31. Express method of quantitative determination of nitrites by computer colorometry using new reagent compositions / D. Yu. Marchenko [et al.] // *Chemical technology*. 2015. Vol. 16. No. 3. P. 186-192.

32. Ostrovskaya V. M., Prokopenko O. A., Sereda V. V., Marchenko D. Yu. Use of eye-One Pro mini-spectrophotometer for accelerated determination of substances by means of test means / *TEZ. Doc. III vseros. Conf. «Analytics of Russia 2009»*. Krasnodar. September 27-October 3, 2009. 147 p.

33. Apari V.V., Batov, I.V., Dmitrienko S.G. Possibilities of mini-spectrophotometer Eye-One Pro for the determination of organic compounds with the use of diasteranes foam / *proc. Doc. Congress of analysts of Russia and School of young scientists «Analytical chemistry – new methods and opportunities»*. Moscow. 26-30 April 2010. 25 p.

34. Ramazanova G.R., Tikhomirova T.I., Apyari V.V. Application of mini-spectrophotometer – a monitor calibrator Eye-One Pro for investigation of the optical characteristics of dyes in solid matrices // *Theses of I International Caparica conference on chromogenic and emissive materials «IC3EM 2014»*. Caparica, Portugal. 8-10 September 2014. 227 p.

35. Ostrovskaya V.M., Prokopenko O.A., Manichev D.A. the Use of mini-spectrophotometer Eye-One Pro for the rapid determination of substances by

means of test tools // proceedings of the 25 STATE research Institute MO of the Russian Federation. M.: Izd. MBA, 2010. Issue. 56. 227 p.

36. Panteleev V.G. [et al.] Computer microscopy. M.: Technosphere. 2005. 304 p.

37. Zyablov A.N., Zibrov A.Yu., Selemenev V.F. Digital image processing. Advantages and disadvantages // Sorbs. and a chromatograph. processes. 2006. Vol.6. Issue.6. P. 1424-1429.

38. Domashev M., Hnatiuk S.P. Color, color management, color calculations and measurements. SPb.: Peter, 2009. 224 p.

39. Sorouraddin M.H., Saadati M., Mirabi F. Simultaneous determination of some common food dyes in commercial products by digital image analysis // Journal of Food and Drug Analysis. 2015. Vol.23, Iss.3. P.447-452. DOI: 10.1016/j.jfda.2014.10.007.

40. Study of protolytic equilibria in dye solutions using the full color difference function / A. N. Chebotarev [et al.] // Ukr. chem. journal. 2013. Vol. 79. No. 1. P. 18-21.

41. Himchenko, S.V., L.P. Experience Possibilities of portable photocolorimeter «Fototest» for use in analysis // Plant. Laboratory. 2012. Vol. 78. No. 3. P. 24-27.

42. Himchenko, S.V., Experientia L.P. Comparison of analytical possibilities of options detection in chromaticity analysis using portable instruments // J. Sib. Anal. Chemistries. 2012. Vol. 67. No. 8. P. 777-781.

43. Optical and colorometric characteristics of 1-nitroso-2-naphthol-3,6 – cobalt disulfonates / V.M. Ivanov [et al.] // Journal. anal. chemistries. 2007. Vol. 62. No. 4. P. 364-368.

44. Ivanov V.M., Mamedova A.M. Figurovskaya V.N. Chromaticity characteristics of two - and three-component 4-(2-pyridylazo) resorcinol vanadium (IV,V) // Zhurn. anal. chemistries. 2007. Vol. 62. No. 12. P. 1254-1258.

45. Snico D.V. Designed to biomedicina dozen // Radotina: Seakr. mzwtd. sciences'.-tech. ZB. 2009. Vol. 156. P. 263-267.

46. Determination of Chromium and Iron Using Digital Image-based Colorimetry / M.L. Firdausa [et al] // *Procedia Environmental Sciences*. Vol. 20, 2014, P.298-304. DOI: 10.1016/j.proenv.2014.03.037.
47. Begicheva O.V. Determination of biologically active substances and quality control methods based on digital signal. Dis.... kand. chem. sciences'. Voronezh: Voronezh state University, 2009. 163 p.
48. Sakau H., Ozaki T., Ishikawa H. Global oxygen detection in water using luminescent probe on anodized aluminum // *Sensors (Basel)*. 2009. V.9. P. 4151-4163. DOI: 10.3390/s90604151.
49. Askim J.R., Mahmoudi M., Suslick K.S. Optical sensor arrays for chemical sensing: the optoelectronic nose // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V.42. P. 8649-8682. DOI: 10.1039/C3CS60179J.
50. Optical molecular analysis using office flatbed photo scanner: New approaches and solutions // K.V.Oskolok [et al] // *Talanta*. 2018. Vol. 178. P. 377-383. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.09.049.
51. Egorov, V.M., Ionic liquids for extraction and creation of chemical sensors. Abstract. Dis.... kand. chem. sciences'. Moscow: MGU, 2008. 26 p.
52. DNA detection using mobile phones / D. Lee [et al] // *Biosens and Bioelectronics*. 2011. V.26. Iss. 11. P. 4349-4354. DOI: 10.1016/j.bios.2011.04.036.
53. A smartphone platform for the quantification of vitamin D levels / S. Lee [et al] // *Lab Chip*. 2014. V.14. P. 1437-1442. DOI: 10.1039/C3LC51375K.
54. Real-time measurement of human salivary cortisol for the assessment of psychological stress using a smartphone / S. Choi [et al] // *Sens. Biosensing Res.* 2014. V.2. P. 8-11. DOI: 10.1016/j.sbsr.2014.08.001.
55. Oncescu V., Mancuso M., Erikson D. Cholesterol testing on a smartphone // *Lab Chip*. 2014. V.14. P. 759-763. DOI: 10.1039/C3LC51194D.
56. Paper-based glucose biosensing system utilizing a smartphone as a signal reader / H.J. Chun [et al] // *BioChip J.* 2014. V. 8. P. 218-226. DOI: 10.1007/s13206-014-8308-7.

57. Coskun A.F., Wong J., Khodadadi D., Nagi R., Tey A., Ozcan A. A personalized food allergen testing platform on a cellphone // *Lab Chip*. 2013. V.13. P.636-640. DOI: 10.1039/C2LC41152K.

58. Guowei Hong M., Ronnier Luo, Peter A. Rhodes. A study of digital camera colorimetric characterization based on polynomial modeling // *Color Research & Application*. Vol. 26, Iss.1. DOI: 10.1002/1520-6378(200102)26:1.

59. Dvorkin V.I. Metrology and quality assurance of quantitative chemical analysis. M.: Chemistry, 2001. 263 p.

60. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review / L.F. Capitan-Vallvey [et al] // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 899. P. 23-56. DOI: 10.1016/j.aca.2015.10.009.

61. Applications of everyday IT and communications devices in modern analytical chemistry: a review K. Grudpan [et al] // *Talanta*. 2015. V. 136. P. 84-94. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.12.042.

62. Optical molecular analysis of pharmaceutical preparations with use of office flatbed scanner: citometria and measures / Splinter K.V. [and other] // *Questions of biological, medical and pharmaceutical chemistry*. 2017. Vol. 20. No. 8. P. 22-27.

63. Ostrovskaya, V.M., a Chromogenic analytical reagents, mounted on media // *Zh. anal. chemistries*. 1977. Vol. 32. No. 9. P. 1820-1835.

64. Kuznetsova O.V. Application of immobilized organic reagents in sorption-optical and chemical test methods: dis. kand. chem. Sciences / O.V. Kuznetsova. Moscow, 2000.

65. Ershova N.I. Diffuse reflection spectroscopy of indium sorbates with immobilized heterocyclic azo compounds / N.I. Ershova, V.M. Ivanov // *Anal. Chim. Acta*. 1998. P. 235-241. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00180-9.

66. Ivanov V.M., frost S.A., Kachin S.V. Test methods in analytical chemistry. Detection and determination of cobalt by immobilized 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol // *Journal. anal. chemistries*. 1994. Vol. 49. No. 8. P. 857-861. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00180-9.

67. Krivosheev M.I., Kustarev A.K. Color measurements. M: Energoatomizdat. 1989. 241 p.

68. Himchenko, S.V., Experiencia L.P., Blank A.B. Determination of perchlorate in surface water after adsorption of its ion associates with tironom // proc. Doc. Session of the Scientific Council of NAS of Ukraine on «Analytical chemistry». Kharkiv: 2007. 96 p.

69. Experiencia L.P., himchenko S.V. Fibonacci Series in the test analysis and the boundary of visual perception // Methods and objects of chemical analysis. 2008. Vol.3. No. 1. P. 113-116.

70. Himchenko S.V., Experiencia L.P. Chromaticity and stochastic estimation of the boundaries of visual perception for the purposes of visual colorimetric analysis // Journ. anal. chemistries. 2014. Vol. 69. No. 4. P. 363-368.

71. Selifonova E.I. Reactive indicator paper NLA test determination of α -amino acids / E. I. selifonova, O. A. Tsarevskaya. «Analytics and Analytics»: abstracts Doc. II international. forum, Voronezh, 22-26 Sept. 2008: in 2 t. Voronezh: vgt. 2008. Vol.1. 167 p.

72. Colorimetric study of aging indicator papers using a scanner // Matyushin D.D., Garmash A.V. / Collection of scientific papers SWORLD. Publisher: LLC «Scientific world» Vol. 28, No. 1 2011 P. 13-14.

73. Measurement of color characteristics of indicator papers using an office scanner // Garmash A.V., Kozar T. V. Collection of scientific papers SWORLD. Publisher: LLC «Scientific world» Vol. 28, No. 1 2011 P. 11-12.

74. Ivanov V.M., G.A. Kochelaeva Pyrocatechin violet in spectrophotometric and novel optical methods // Successes of chemistry. 2006. Vol. 75. No. 3. P. 283-295.

75. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V., Grineva O.V. Sorption concentration of cobalt and palladium and their separate determination in the sorbent phase by methods of colorimetry and diffuse reflection spectroscopy // Zhurn. anal. chemistries. 1999. Vol. 54. No. 3. P. 263-267.

76. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Separate determination of 4-(2-

thiazolylazo)resorcinol Nickel, zinc and cobalt in the sorbent phase by the method of citometria // Zh. anal. chemistries. 2000. Vol. 55. No. 9. P. 998-1003.

77. Apari V.V. Chemical reactions with participation of polyurethane foams and their application in chemical analysis / V.V. Apari, S.G. Dmitrienko, Yury A. Zolotov. Proceedings of the XIII Mendeleev Congress. 73 p.

78. Bobkova L.A. Sorption-colorometric determination of cobalt(II), Nickel(II), copper(II) on the surface of the solid phase of the cationite KB-2E-7 / L.A. Bobkova, T.V. Unilateral. «Analytics and Analytics»: abstracts Doc. II international. forum, Voronezh, 22-26 Sept. 2008: in 2 t. Voronezh: vgta. 2008.Vol.1. 153 p.

79. Alikova T.V. Sorption-chromaticity determination of tetracycline in biological fluids / T.V. Alykova, A.M. Almakaeva. «Analytics and Analytics»: abstracts Doc. II international. forum, Voronezh, 22-26 Sept. 2008: in 2 t. Voronezh: vgta. 2008. Vol.2. 516 p.

80. Selective pre and post blast trinitrotoluene detection with a novel ethylenediamine entrapped thin polymer film and digital image colorimetry // A. Choodum [et al] // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. Vol. 252. P. 463-469. DOI: 10.1016/j.snb.2017.06.030.

81. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromacity: potential of the method, application arears and future prospects // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. №5. P. 357-372.

82. Dmitrienko S.G. Sorption-photometric and test methods of analysis using polyurethane foams. Practical guide. Moscow: Moscow state University Publ., 2003. 33 p.

83. Zolotov Y.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. Chemical test methods of analysis. M.: editorial URSS, 2002. 302 p.

84. Ivanov V.M., Kochelaeva G.A. Sorption-chromaticity and test determination of copper in water, Vestn. Mosk. UN-TA. Ser. 2. Chemistry. 2001. Vol. 42. No. 2. P. 103-105.

85. Selifonova E.I. Some approaches to the separation of alpha-amino ac-

ids by zonal electrophoresis / E.I. selifonova, R.K. Chernova, I.V. Kosyreva. Mate. XIII Mendeleev Congress. 216 p.

86. Dolmatov M.Y. Determination of physicochemical properties of multi-component hydrocarbon sist by correlation of the color property in different colorimetric systems / M.Yu Dolmatov, G.U. Yarmuhamedova, L.A. Dolmatov. «Analytics and Analytics»: abstracts Doc. II international. forum, Voronezh, 22-26 Sept. 2008: in 2 t. Voronezh: vgt. 2008. Vol.2. 623 p.

87. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevzuk, E.V. the study of the Chromaticity of the acid-base properties of some chlorides 6,7-dihydroxybenzophenone in solutions // West. Mosk.UN-TA. Series 2: chemistry. 2017. Vol. 58. No. 4. P. 193-198. DOI: 10.6060/tcct.2017603.5418.

88. Blank, T.A., Experientia L.P., Lemeshko Tn. Spectrophotometric determination of moisture in ethylene glycol using solvatochromic properties chloranilic acid // Analytics and control. 2012. Vol. 16. No. 1. P. 61-67.

89. Himchenko, S.V., Experientia L.P., Blank, T.A. the Development and application of humidity sensor of liquids with a chromaticity detection / proceedings of IX Vseukrainska Conferenc s analitica Hm, Donetsk, 16-20 September, 2013. 147 p.

90. Chemometric interpretation of digital image colorimetry. Application for titanium determination in plastics / A. Lopez-Molinero [et al] // Microchemical Journal. Vol.96, Iss.2, 2010, P. 380-385. DOI: 10.1016/j.microc.2010.06.013.

91. Buzuk, G.N., Kuzmicheva N. Chromaticity and densimetric methods of analysis to standardize tablets «Ascorutin» and «Cold» // Bulletin of pharmacy. 2011. Vol. 53. No. 3. P. 12-18.

92. A new Express method for the determination of isonicotinic acid hydrazide in aqueous solutions using reflective spectrophotometry and colorometry / L.V. Zrelova [et al.] // Journal. anal. chemistries. 2018. Vol. 73. No: 3. P. 198-204.

93. Colorometric and indirect x-ray fluorescence determination of drugs using chemically modified polyurethane foam sorbents / A. Chaplenko [et al.] //

Chemical and pharmaceutical journal. 2017. Vol. 51. No. 8. P. 55-59.

94. Chalenko, A.A., Monogarova O.V., Splinter, K.V., Spectrophotometric and chromaticity determination of active substances in medicinal preparations of group of oxicams // Questions of biological, medical and pharmaceutical chemistry. 2017. Vol. 20. No. 3. P. 7-12.

95. Determination of amino acids in the form of complexes with copper / E. R. Roshal [et al.] // Chemical and pharmaceutical journal. 1988. No. 6. P. 30-33.

96. Citometria in the analysis of cognac products / S.V. Waglewski [et al.] // West. Red. State. UN-TA. 2006. No. 2. P. 27-32.

97. Begicheva O.V., Rudakov O.B., V.V. Hripushin a Digital method of determining the color of beer // Beer and drinks. 2008. No. 6. P. 44-45.

98. Khripushin V.V. Colorometric methods of determining the color number of vegetable oils / V.V. Khripushin [et al.] // factory laboratory. Diagnostics of materials. 2008. Vol. 74. No. 5. P. 9-13.

99. Kuchmenko T.A., pogrebnaya D.A., Khripushin V.V. New instrumental methods of evaluation of organoleptic characteristics of milk // Analytics and control. 2012, Vol. 16. No. 3. P. 289-298.

100. Chasco J. Lizaso G., Berian M. Cured color development during sausage processing // Meat Science. 1996. Vol.44. №3. P. 203-211 DOI: 10.1016/S0309-1740(96)00092-7.

101. Otoniel C., Nelson B., Jea'n M. Color change kinetics of sardine sheets during vacuum pulse osmotic dehydration // J. Food Eng. 2006. Vol. 75. №1. P. 21-26. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.03.046.

102. Mateo R., Bosch-Reig F. Classification of Spanish unifloral honeys by discriminant analysis of electrical conductivity, color, water content, sugars, and pH // J. Agric. Food Chem. 1998. Vol. 46. №2. P. 393-400. DOI: 10.1021/jf970574w.

103. Perikova L.I. Colorimetric analysis of food dyes of vegetable raw materials / L.I. Perikova, A.D. Khairutdinova, V.M. Bolotov, O.B. Rudakov, V.V. Khripushin. «Analytics and Analytics»: catalog of abstracts and articles interna-

tional. of the forum, Voronezh, June 2-6, 2003, Voronezh: vgt. 2008. Vol.2. 470 p.

104. Acid-basic and colorimetric characteristics of food coloring yellow «sunset» / A.N. Chebotarev [et al.] // Visnik ONU. Chemistry. 2014. Vol. 19. VIP. 2(50). P. 50-57.

105. Levi. Indicator of freshness // Oils and fats. 2008. No. 1. P. 12-13.

106. G. Nieto, Y.L. Xiong, G. Ros, F.A. Payne, M. Castillo. Light back-scatter fiber optic sensor: a new tool for predicting the stability of pork emulsion // 59th International Congress of Meat Science and Technology, 2013, Izmir, Turkey, O-18.

107. Gorbunova N.Ah. Non-destructive methods of quality control of meat and meat products // All about meat, №3. 2014. P. 44-47.

108. Commodity research characteristics of fruit yogurt by applying some of the dyes // J. G. Isayev [etc.] // Biotechnology. 2014. No. 1. P. 70-74.

109. Rudakov O.B., Rudakova L.V. Digital colorimetry in quality control of dairy products // milk Processing. 2018. No. 7. P. 48-51.

110. New method of product safety research / V. V. Khripushin [et al.] // Dairy industry. 2008. No. 10. P. 26-28.

111. Mahato K., Chandra P. Paper-based miniaturized immunosensor for naked eye ALP detection based on digital image colorimetry integrated with smartphone // Biosensors and Bioelectronics. 2019. Vol. 128. P. 9-16. DOI: 10.1016/j.bios.2018.12.006.

112. Installation for rapid assessment of meat freshness / A.F. Aleynikov [et al.] // Achievements of science and technology of agriculture. 2013. No. 4. P. 74-77.

113. Portable analyzer of surface color of biological tissue samples / I.G. Palchikova [et al.] // Siberian scientific Bulletin. 2013. No. 17. P. 171-175.

114. Palchikova I.G., Obidin Yu.V., Smirnov E.S., Aleynikov A.F., chugui Yu.V. Software of experimental setup for measuring of non-ferrous characteristics of meat // Collection of scientific reports of VIM. 2013. Vol.2. P. 343-346.

115. Wongniramaikul W., Limsakul W., Choodum A. A biodegradable colorimetric film for rapid low-cost field determination of formaldehyde contamination by digital image colorimetry // *Food Chemistry*. Vol. 249, 2018, P. 154-161. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.01.021.

116. Speciation analysis based on digital image colorimetry: Iron (II/III) in white wine/ J.H.S. Neto [et al] // *Talanta*. 2019. Vol.194. P. 86-89. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.09.102.

117. Point-of-care testing for streptomycin based on aptamer recognizing and digital image colorimetry by smartphone / B. Lin [et al] // *Biosensors and Bioelectronics*. 2018. Vol. 100. P. 482-489. DOI: 10.1016/j.bios.2017.09.028.

118. Feasibility of digital image colorimetry – application for water calcium hardness determination / A Lopez-Molinero [et al] // *Talanta*. 2013. V.103. P. 236-244. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.10.038.

119. Determination of Total Phosphorus in Water Sample by Digital Imaging Colorimetry / C.X. Yang [et al] // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2007. Vol.35, Iss.6, P.850-853. DOI: 10.1016/S1872-2040(07)60059-0.

120. A digital image method of spot tests for determination of copper in sugar cane spirits / Pessoa K. D. [et al] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017. Vol. 185. P. 310-316. DOI: 10.1016/j.saa.2017.05.072.

121. Digital video system for determining and analyzing the color characteristics of raw meat / A.F. Aleynikov [et al.] // *Sib. West. S.-H. science*. 2013. No. 1. P. 78-88.

122. Aleynikov A.F. a New method for determining the quality of meat / A.F. Aleynikov, I.G. Palchikova, chugui Yu.V. In the collection: *Food. Ecology. Quality. Proceedings of the XII international scientific-practical conference*. 2015. P. 56-61.

123. Video analyzer of quantitative color characteristics of samples / I.G. Palchikova [et al.] // *Instruments*. 2014. No. 12. P. 38-44.

124. The state registration certificate for computer program No.

2014615176. The computer program «analysis of the color sample surface of biological tissue ColourVideoTool» / A.F. Aleynikov, I.G. Palchikova, Yu.V. chugui, V.V. Vorob'ev, Y.D. Makashev, T.V. Yarusev – Application No. 2014610774. Date of receipt February 05, 2014 Registered in the Register of computer programs may 20, 2014

125. Aleynikov A.F., Palchikova I.G., Smirnov E.S. Evaluation of the quality of poultry meat based on the analysis of its color characteristics. Computational technologies. 2016. Vol. 21. No. S1. P. 27-40.

126. Development of methods for color control of animal fats in the integrated assessment of their physical and chemical parameters / I.N. Semenova [et al.] // Oils and fats. 2006. No. 2. P. 3-4.

127. Colorimetric sensing of anions in water using ratiometric indicator-displacement assay / Feng L. [et al] // Anal. Chim. Acta. 2012. V.743. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.aca.2012.06.041.

128. Colorimetric filtrations of metal chelate precipitations for the quantitative determination of nickel (II) and lead (II) / Feng L. [et al] // Analyst. 2011. V. 136. P. 4197-4203. DOI: 10.1039/C1AN15290D.

129. Use of the Hue parameter of the Hue, saturation, value color space as a quantitative analytical parameter for bitonal optical sensors / K. Cantrell [et al]// Anal. Chem. 2010. V.82. P. 531-542. DOI: 10.1021/ac901753.

130. A surface fit approach with a disposable optical tongue for alkaline ion analysis / Erenas M.M. // Anal. Chim. Acta. 2011. V. 694. P. 128-135. DOI: 10.1016/j.aca.2011.03.043.

131. Disposable optical tongue for alkaline ion analysis / M.M. Erenas [et al] // Sens. Actuators B. 2011. V. 156. P. 976-982. DOI: 10.1016/j.snb.2011.03.016.

132. Shokrollahi A., Shokrollahi N. Determination of Mn^{2+} ion by solution scanometry as a new, simple and inexpensive method // Quim. Nova. 2014. V. 37. P. 1589- 1593. DOI: 10.5935/0100-4042.20140277.

133. Feasibility of the use of disposable optical tongue based on neural

networks for heavy metal identification and determination / M. Ariza-Avidad [et al]// *Anal. Chim. Acta*. 2013. V.783. P. 56-64. DOI: 10.1016/j.aca.2013.04.035.

134. Multi-channel drip-scanning colorimeter for analysis of the content of hazardous chemicals in water / I.V. Konanenko [and other] // *Chem. physics*. 2012. Vol. 31. No. 10. P. 52-52.

135. Apari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Analytical possibilities of digital technologies chromaticity. Determination of nitrite ions using polyurethane foam // *vest. Mosk. UN-TA. Ser. 2. Chemistry*. 2011. Vol.52, No. 1. P. 36-42.

136. Abbaspour A., Mirrahmadi, Khajehzadeh A. Disposable sensor for quantitative determination of hydrazine in water and biological sample// *Anal. Methods*. 2010. V. 2. P. 349-353. DOI: 10.1039/B9AY00291J.

137. CPE-paptode as a new technique for determination of dyes application for determination of acid red 151 / A. Shokrollahi [et al] // *Anal. Methods*. 2012. V.4. P. 502-507. DOI: 10.1039/C2AY05643G.

138. Tristimulus colorimetry using a digital still camera and its application to determination of iron and residual chlorine in water samples / Y. Suzuki [et al] // *Anal. Sci*. 2006. V.22. P. 411-414. DOI: 10.2116/analsci.22.411.

139. BODIPY-based fluorometric sensor array for the highly sensitive identification of heavy-metal ions / L.Y. Niu [et al] // *Anal. Chim. Acta*. 2013. V. 775. P. 93-99. DOI: 10.1016/j.aca.2013.03.013.

140. Printed disposable colorimetric array for metal ion discrimination / M. Ariza-Avidad [et al]// *Anal. Chem*. 2014. V. 86. P. 8634-8641. DOI: 10.1021/ac501670f.

141. A simple and inexpensive high resolution color ratiometric planar optode imaging approach: application to oxygen and pH sensing / M. Larsen [et al] // *Limnol. Oceanogr. Methods*. 2011. V.9. 348 p. DOI: 10.4319/lom.2011.9.348.

142. Injet-printed disposable metal complexing indicator-displacement assay for sulphide determination in water / M. Ariza-Avidad [et al] // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 872. P. 55-62. DOI: 10.1016/j.aca.2015.02.045.

143. Sumriddetchkajorn S., Chaitavon K., Intaravanne Y. Mobile device-

based self-referencing colorimetric for monitoring chlorine concentration in water // *Sens. Actuators B*. 2013. V. 182. P. 592-597. DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.080.

144. Detection and spatial mapping of mercury contamination in water samples using a smartphone / Q. Wei [et al] // *ACS Nano*. 2014. V. 8. P. 1121-1129. DOI: 10.1021/nn406571t.

145. Sub-ppm quantification of Hg (II) in aqueous media using both the naked eye and digital information from pictures of a colorimetric sensory polymer membrane taken with the digital camera of a conventional mobile phone / H. El Kaoutit [et al] // *Anal. Methods*. 2013. V.5. P. 54-58. DOI: 10.1039/C2AY26307F.

146. Mobile phone platform as a portable chemical analyzer / A. Garcia [et al] // *Sens. Actuators B*. 2011. V. 156. P. 350-359. DOI: 10.1016/j.snb.2011.04.045.

147. Lowcost method for quantifying sodium in coconut water and seawater for undergraduate analytical chemistry laboratory: flame test, a mobile phone camera, and image processing / E.P. Moraes [et al] // *J. Chem. Educ.* 2014. V.91. P. 1958-1960. DOI: 10.1021/ed400797k.

148. Kompany-Zaher M., Mirzaei S. Genetic algorithm-based method for selecting conditions in multivariate determination of povidone-iodine using hand scanner // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V.521. P. 231-236. DOI: 10.1016/j.aca.2004.05.067.

149. Abbaspour A., Khajehzadeh A., Noori A. A simple and selective sensor for the determination of ascorbic acid in vitamin C tablets based on paptode // *Anal. Sci.* 2008. V. 24. P. 721-725. DOI: 10.2116/analsci.24.721.

150. Digital image-based flame emission spectrometry / W.D.S. Lyra [et al] // *Talanta*. 2009. V. 77. P. 1584-1589. DOI: j.talanta.2008.09.057.

151. Quantitative colorimetric-imaging analysis of nickel in iron meteorites / L.L. Zamora [et al] // *Talanta*. 2011. V.83. P. 1575-1579. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.11.058

152. A sample paper-based microfluidic device for the determination of the total amino acid content in a tea leaf extract / L. Cai [et al] // *J. Chem. Educ.* 2013. V.90. P. 232-234. DOI: 10.1021/ed300385j.

153. Direct quantitative evaluation of complex substances using computer screen photo-assisted technology: the case of red wine / A. Alimelli [et al] // *Anal. Chim. Acta.* 2007. Vol.597. Iss.1. P. 103-112. DOI: 10.1016/j.aca.2007.06.033.

154. A digital image-based micro-flow-batch analyzer / M.B. Lima [et al] // *Microchem. J.* 2013. V.106. P. 238-243. <https://doi.org/> DOI: 10.1016/j.microc.2012.07.010.

155. Igbal Z., Bjorklund R.B. Assessment of a mobile phone for use as a spectroscopic analytical tool for foods and beverages // *Int. J. Food Sci. Technol.* 2011. V. 46. Iss. 11. P. 2428-2436. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2011.02766.x.

156. Chemometric interpretation of digital image colorimetry. Application for titanium determination in plastics / A. Lopes-Molinero // *Microchem. J.* 2010. V.96. P. 380-385. DOI: 10.1016/j.microc.2010.06.013.

157. Estimation of chlorophyll on leaves using portable digital camera / D.N. Dani [et al] // *Physiol. Mol. Biol. Plants.* 2005. V.11. P. 321-326.

158. Rapid quantitative colourimetric tests for trinitrotoluene (TNT) in soil / A. Choodum [et al] // *Forensic Sci. Int.* 2012. V.222. P. 340-345. DOI: 10.1016/j.forsciint.2012.07.014.

159. A personalized food allergen testing platform on a cellphone / A.F. Coskun [et al] // *Lab Chip.* 2013. V.13. P. 636-640. DOI: 10.1039/C2LC41152K.

160. Paper-based microfluidic devices for analysis of clinically relevant analytes present in urine and saliva / S. Klasner [et al] // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. V.397. Iss.5. P. 1821-1829. DOI : 10.1007/s00216-010-3718-4.

161. Paper bioassay based on ceria nanoparticules as colorimetric probes / M. Ornatska [et al] // *Anal. Chem.* 2011. V. 83. P. 4273- 4280. DOI: 10.1021/ac200697y.

162. Integrated separation of blood plasma from whole blood for micro-

fluidic paper-based analytical devices / X. Yang [et al] // *Lab Chip*. 2012. V.12. P. 274-280. DOI: 10.1039/C1LC20803A.

163. Cassano C., Fan Z.H. Laminated paper-based analytical devices (LPAD): fabrication, characterization, and assays // *Microfluid. Nanofluid.* 2013. V. 15. Iss. 2. P. 173-181. DOI: 10.1007/s10404-013-1140-x.

164. Simple paper-based test for measuring blood hemoglobin concentration in resource-limited settings / X. Yang [et al] // *Clin. Chem.* 2013. V.59. P. 1506-1513. DOI: 10.1373/clinchem.2013.204701.

165. Qian S., Lin H. A colorimetric indicator-displacement assay array for selective detection and identification of biological thiols // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. Iss. 7. P. 1903-1908. DOI: 10.1007/s00216-013-7591-9.

166. Abbaspour A., Valizadeh H., Khajehzadeh A. A simple, fast and cost effective method for detection and determination of dopamine in bovine serum // *Anal. Methods*. 2011. V. 3. P. 1405-1409. DOI: 10.1039/C1AY00003A.

167. Abe K. Suzuki K., Citterio D. Inkjet-printed microfluidic multianalyte chemical sensing paper // *Anal. Chem.* 2008. V.80. P. 6928-6934. DOI: 10.1021/ac800604v.

168. Chemical synthesis and sensing in inexpensive thread-based micro-devices / S.S. Banerjee [et al] // *Sens. Actuators B*. 2013. V. 186. P. 439-445. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.036>.

169. Functional gold nanoparticles coupled with microporous membranes: a flow controlled assay for colorimetric visualization of proteins / Y.Y. Chen [et al] // *Analyst*. 2014. V. 139. Iss. 22. P. 5977-5982. DOI: 10.1039/C4AN01269K.

170. Optimization of a paper-based ELISA for a human performance biomarker / R.C. Murdock [et al] // *Anal. Chem.* 2013. V.85. Iss. 23. P. 11634-11642. DOI: 10.1021/ac403040a.

171. Optical chemical sensors (micro- and nanosystems) for fluid analysis / S.B. Savvin [et al.] // *ROS.chem. Zh (Zh. ROS. chem. about them. D. I. Mendeleeva)*. 2008. T. LII. No. 2. P. 7-16.

172. Ivanov V.M., Ershov N. And. Optical and chromaticity characteristics

of 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol India. // *Vestn. Moscow State University. Ser. 2. Chemistry.* 1998. Vol. 39. No. 3. P. 170 to 174.

173. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V., Grineva O.V. Sorption concentration of cobalt and palladium and their separate determination in the sorbent phase by methods of colorometry and diffuse reflection spectroscopy. // *Journal. analyte. chemistries.* 1999. Vol. 54. N 3. P. 263-267.

174. Savvin S.B., Mikhailova A.V. Modified and immobilized organic reagents // *Journal. anal. chemistries.* 1996. Vol. 51. No. 1. P. 49-56.

175. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Colorimetric study of acid-base properties of Quercetin in aqueous solutions. *Zhurn. analyte. chemistries.* 2015. Vol. 70. No. 7. P. 53-57.

176. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. Optical, colorometric and acid-basic characteristics of methyl orange // *Vestn. Mosk. UN-TA. Ser.2. Chemistry.* 2010. Vol. 51, No. 6. P. 445-449.

177. Rudakova L.V., Rudakov O.B. Information technologies in analytical control of biologically active substances. SPb.: DOE, 2015. 361 p.

178. Pathare P.B., Opara U.L., Fahad Al-Said Al-J. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review // *Food Bioprocess. Technol.* 2013. No 6. Iss. 1. P. 36-60. DOI: 10.1007/s11947-012-0867-9

Черноусова Ольга Валентиновна – канд. хим. наук, научный сотрудник кафедры химии и химической технологии Воронежского государственного технического университета

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой кафедры химии и химической технологии Воронежского государственного технического университета

УДК 538.95

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ НАНОКОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ
NiO-ZrO₂ К НИКЕЛЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

М.С. Филатов, О.В. Стогней, М.Н. Копытин*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394026, г. Воронеж, Московский пр. 14*

** Адрес для переписки: Стогней Олег Владимирович, E-mail: sto@sci.vrn.ru*

Проведено сравнительное исследование структуры и адгезионной прочности к никелевой подложке покрытий из чистого диоксида циркония и нанокompозитов NiO-ZrO₂ с разным соотношением между фазами. Покрытия получены по единой технологии – реактивное ВЧ-магнетронное распыление металлических мишеней. Диоксидное покрытие формируется текстурированным, со столбчатой морфологией и средним размером кристаллитов не превышающим 30 нм. Структура композитов зависит от концентрации никеля и в зависимости от неё доминирующей фазой является либо оксид циркония, либо оксид никеля. Во всех случаях средний размер фазовых включений в композитах не превышает 15 нм. При концентрации никеля 25 ат. % покрытие является рентгеноаморфным. Установлено, что адгезия композитного покрытия к никелевой подложке возрастает с увеличением концентрации никеля. Напряжение отрыва покрытия от подложки увеличивается с 4 ГПа (что меньше, чем для чистого диоксида) до 11 ГПа, что в 1.5 раза больше. Предполагается, что композитность покрытия и содержание в качестве одной из фаз покрытия оксида материала подложки приводит к увеличению вкладов от химического и механического механизмов адгезии.

Ключевые слова: наноструктурированный материал, диоксид циркония, адгезия, напряжение отрыва покрытия

**STUDY OF ADHESION OF A NiO-ZrO₂ NANOCOMPOSITE
COATING TO A NICKEL SURFACE**

M.S. Filatov, O.V. Stogney, M.N. Kopytin*

*Voronezh State Technical University,
Russian Federation, 394026, Voronezh, Moskovsky Pr. 14*

**Corresponding author: Stogney Oleg Vladimirovich, E-mail: sto@sci.vrn.ru*

A comparative study of the structure and adhesive strength of the coatings made of pure zirconium dioxide and NiO-ZrO₂ nanocomposites with a different ratio between the phases to the nickel substrate is carried out. Coatings were obtained using a single technology - reactive RF-magnetron sputtering of metal targets. The dioxide coating is textured, with a columnar morphology and an average crystallite size does not exceeding 30 nm. The structure of the composites depends on the nickel concentration and, depending on it, the dominant phase is either zirconium oxide or nickel oxide. In all cases, the average size of phase inclusions in composites does not exceed 15 nm. At a nickel concentration of 25 at. % the coating is X-ray amorphous. It is established that the adhesion of the composite coating to the nickel substrate increases with increasing of the nickel concentration. The stress of separation of the coating from the substrate increases from 4 GPa (which is less than for pure dioxide) to 11 GPa, which is 1.5 times more. It is assumed that the compositeness of the coating and the content of the oxide of the substrate material as one of the coating phases leads to an increase in the contributions from the chemical and mechanical mechanisms of adhesion.

Keywords: nanostructured material, zirconium dioxide, adhesion, stress of separation of the coating

Введение. В современном авиационном двигателестроении широкое распространение получили термозащитные покрытия, создаваемые на основе стабилизированного диоксида циркония [1-3]. Эти покрытия обладают высокой термостойкостью и прочностью, низкой теплопроводностью и вы-

соким коэффициентом теплового расширения, соизмеримым по величине со значениями, характерными для металлов [3-4]. Вместе с тем, адгезионная прочность таких покрытий к металлическим поверхностям, особенно при циклических термонагрузках, не слишком высока, что ограничивает ресурс работы изделий, содержащих термозащитные покрытия из диоксида циркония [5]. Возможным вариантом повышения адгезионной прочности покрытий является использование нанокompозитной структуры, содержащей как фазовые включения диоксида циркония, так и фазовые включения материала, соответствующего материалу защищаемой поверхности [6].

В данной работе исследовано влияние композитности наноструктуры покрытия на основе диоксида циркония к никелевой поверхности, а также зависимость адгезии от соотношения фаз в композитных покрытиях NiO-ZrO₂. Выбор состава покрытия продиктован следующими соображениями. Большинство жаропрочных металлических сплавов создается на основе никеля, поэтому металлической фазой композитов был выбран именно этот материал. Вместе с тем, использование термозащитных покрытий происходит в воздушной среде или в среде, содержащей кислород. Вследствие этого металлическая фаза композитов должна неизбежно подвергаться окислению. Для того, чтобы избежать возникающих при окислении напряжений, а возможно и более значительных структурных превращений, фаза никеля окислялась непосредственно в процессе формирования покрытия.

Методика эксперимента

Как чистое диоксидное покрытие, так и композитные покрытия NiO-ZrO₂ были получены с помощью реактивного ВЧ-магнетронного распыления металлических мишеней. Для получения чистого диоксидного покрытия производилось распыление сплавной мишени Zr₈₄Y₁₆. Иттрий вводится в состав диоксида циркония для стабилизации высокотемпературных модификаций ZrO₂ [7] и предотвращения обратимых фазовых переходов, происходящих при нагреве и охлаждении диоксида [4]. При получении компо-

зитных покрытий использовалось одновременное реактивное распыление двух металлических мишеней – Ni и $Zr_{84}Y_{16}$. Изменение соотношения между фазами в композите достигалось за счет согласованного изменения мощности магнетронов, распыляющих никелевую и циркониевую мишени.

Элементный состав получаемых покрытий определялся методом рентгеновского электронно-зондового микроанализа с дисперсией по энергии на растровом микроскопе Jeol JSM 6610A. Фазовый состав исследовался рентгено-дифракционным анализом с помощью дифрактометра D2 PHASER фирмы BRUKER в $CuK\alpha$ излучении и геометрии съемки Брегга - Brentano.

Исследованные покрытия одновременно наносились на два типа подложек: стеклянные подложки – для последующих рентгеноструктурных исследований, и никелевые подложки - для адгезионных исследований. Оценка адгезионной прочности покрытий производилась на основе ГОСТ Р 52641-2006 «Стандартный метод испытаний для проверки на сдвиг керамических и металлических покрытий» [8] и осуществлялась с помощью разрывной машины. Никелевая подложка с нанесенным покрытием приклеивалась специальным клеем между двух пластин, закрепляемых в цангах разрывной машины. С помощью данной машины создавалось сдвиговое напряжение в месте контакта покрытие-подложка. При достижении некоторого напряжения в полученной структуре происходил отрыв напыленного покрытия от подложки. Пересчет величины нагрузки с учетом площади контакта давал значение напряжения отрыва покрытия от подложки.

Результаты и их обсуждение

Диоксидное покрытие, полученное при реактивном распылении мишени $Zr_{84}Y_{16}$, имеет метастабильную структуру, соответствующую кубической модификации (см. рис. 1). Структура текстурированная, что следует из нехарактерного увеличения интенсивностей пиков от семейств плоскостей (200) и (400). Текстурированность диоксидных покрытий часто наблюдает-

ся в экспериментах и является следствием метода получения (магнетронное распыление) [5, 9]. Текстура возникает из-за того, что при формировании диоксидного покрытия образуется столбчатая морфология, которая также наблюдается в нашем случае при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 1, б). С одной стороны столбчатая морфология покрытий считается положительным моментом, поскольку это позволяет покрытию сохранять целостность при высоких температурах [3]. С другой стороны это не совсем желательный факт, поскольку границы между столбцами делают покрытие легко-проницаемым для кислорода и повышают теплопроводность, что является минусом для термозащитных покрытий.

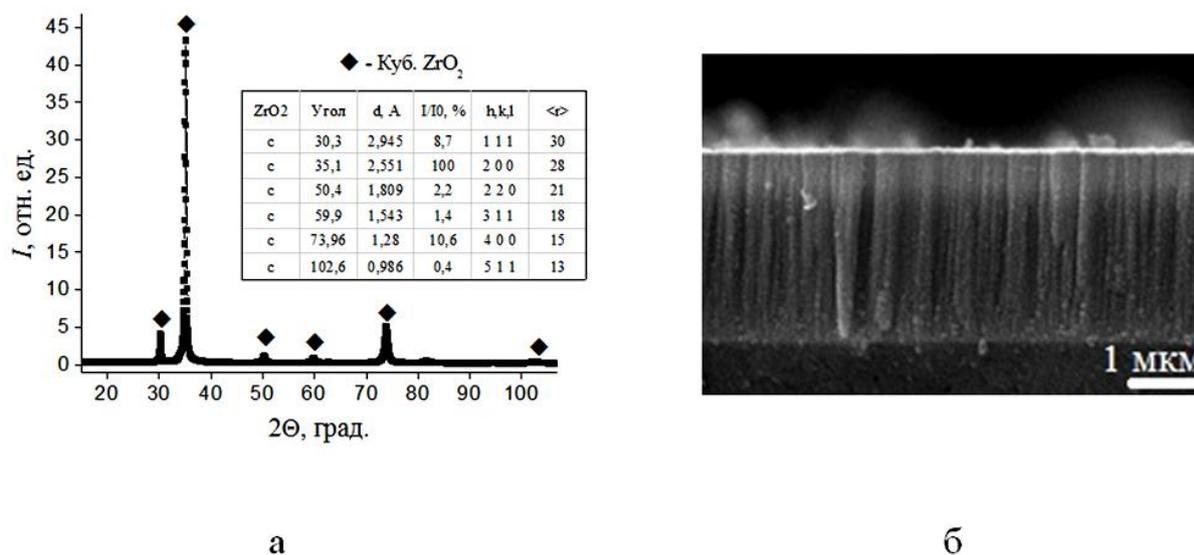


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и РЭМ изображение скола (б) покрытия из чистого ZrO₂, полученного реактивным ВЧ-магнетронным распылением металлической мишени Zr₈₃Y₁₆

Пики, существующие на рентгенограмме (рис. 1, а), анализировалась с помощью метода Дебая-Шеррера [10], позволяющего по форме дифракционного максимума определить средний размер области когерентного рассеяния. Обычно под этой областью понимается размер кристаллитов в поликристаллическом материале. Результаты показывают, что средний размер кристаллитов не превышает 30 нм (см. таблицу на рис. 1, а), то есть

покрытие, несмотря на сравнительно большие диаметры столбов (до 0,5 мкм, рис. 1 б), является наноструктурированным, а столбцы сформированы из более мелких кристаллитов.

Структура композитных покрытий $NiO-ZrO_2$ существенно отличается от структуры чистого диоксида (рис. 2). Более того, структура покрытия определяется количеством никелевой фазы. При низкой концентрации Ni (до 15 ат. % включительно) на рентгенограммах присутствуют пики только от высокотемпературной кубической фазы ZrO_2 . Причем, несмотря на то, что в этой концентрационной области получаемые пленки фактически представляют собой стабилизированный ZrO_2 , текстура, которая наблюдалась в случае напыления чистого диоксида циркония (см. рис. 1), отсутствует, а средний размер кристаллических зерен меньше. Средний размер зерна диоксидной фазы не превышает 15 нм (см. таблицу на рис. 2). Наличие никелевой фазы не идентифицируется.

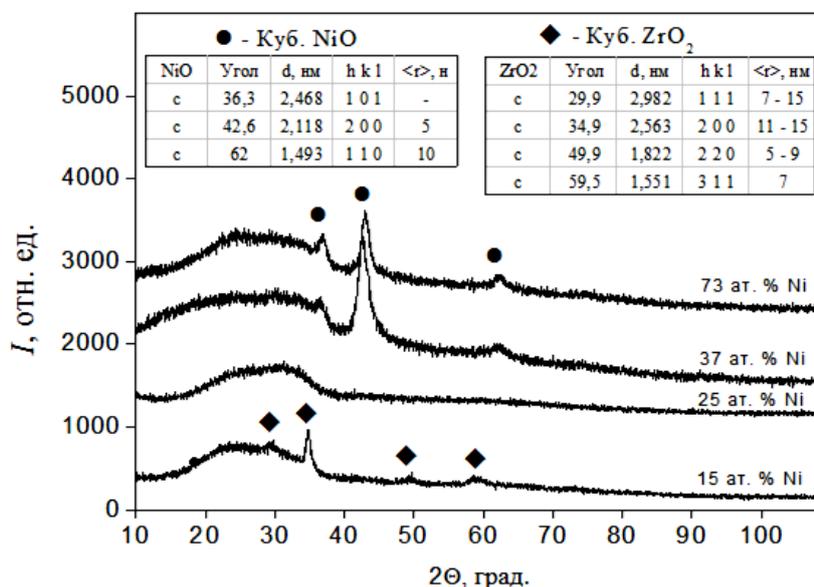


Рис. 2. Рентгенограммы, полученные от покрытий $NiO-ZrO_2$, напыленных с помощью реактивного ВЧ-магнетронного распыления металлических мишеней Ni и $Zr_{83}Y_{16}$ на стеклянные подложки. Концентрация никеля приведена в атомных %

В данном случае возможны две причины отсутствия пиков от никелевой фазы. Во-первых, фазовые включения NiO могут быть на-

столько малы, что оказываются ниже предела чувствительности рентгеноструктурного метода. Во-вторых, никель при невысоком содержании, может «растворяться» в решётке оксида циркония, формируя твердый раствор. В пользу второго предположения свидетельствует тот факт, что все пики от диоксида циркония смещены в область меньших углов по сравнению с чистым диоксидом (рис. 1 и 2), то есть параметр решётки увеличен, относительно равновесного состояния.

Увеличение концентрации никеля до 25 ат. % приводит к формированию покрытия с рентгеноаморфной структурой (рис. 2) – на дифрактограмме присутствует только типичное для неупорядоченных материалов гало, дифракционные пики отсутствуют. При концентрации никеля 37 ат.% и выше, в структуре покрытия доминирует оксид никеля. С учетом относительно высокой концентрации циркония можно предположить, что в данных композитах (с высокой концентрацией никеля) размеры фазовых включений диоксида циркония меньше предела чувствительности рентгеноструктурного анализа (менее 2 нм).

На рис. 3 приведены значения напряжения отрыва (σ) диоксидного покрытия от никелевой подложки, а также напряжение отрыва нанокompозитных покрытий в зависимости от концентрации никеля. Для чистого диоксидного покрытия значение σ , полученное в эксперименте, составило 8 ГПа и это значение используется в качестве реперной величины. В композитах NiO-ZrO₂ значения σ существенно зависят от структуры, которая, в свою очередь, определяется концентрацией никеля (рис. 2).

В гранулированном нанокompозите NiO-ZrO₂ с низким содержанием оксида никеля значение σ составило 4 ГПа. Таким образом, адгезия наноструктурированного покрытия с незначительным количеством никеля (14 ат. %) оказалась ниже адгезии чистого диоксида циркония ZrO₂. По всей видимости, это следствие особенности структуры данного покрытия. Результаты рентгеноструктурного анализа позволяют предполагать, что покрытие представляет собой наноструктурированный диоксид циркония в котором

никель может выполнять двоякую роль. Если никель формирует твердый раствор на основе ZrO_2 , тогда возникающие при этом искажения решётки приводят к механическим напряжениям в покрытии, что, в свою очередь, должно снижать адгезию по сравнению с чистым диоксидным покрытием. Если же никель формирует фазовые включения оксида, они, в силу малости размеров (менее 2 нм), распределяются по границам зёрен диоксида циркония, снижая когезионную прочность покрытия. В любом случае адгезия такого покрытия должна быть ниже, чем у чистого диоксида, что и наблюдается в эксперименте.

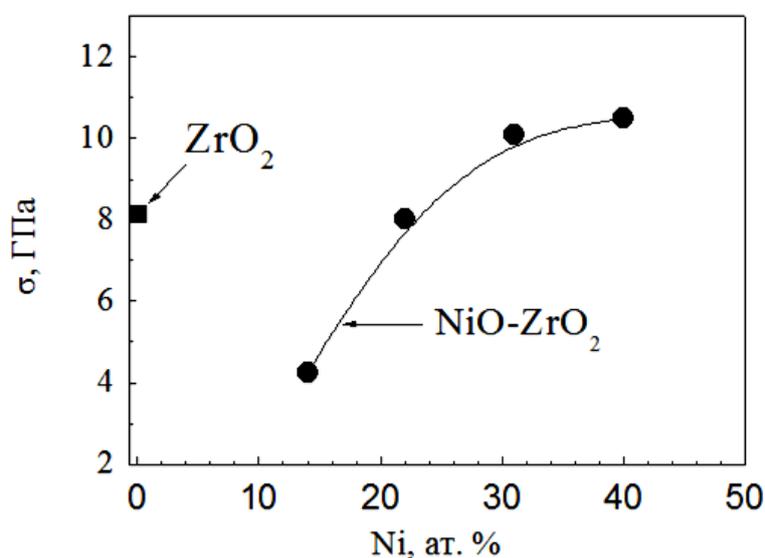


Рис. 3. Концентрационная зависимость напряжения, при котором происходит отрыв нанокompозитного покрытия $NiO-ZrO_2$ от никелевой подложки. Для сравнения приведено значение напряжения отрыва для чистого диоксидного покрытия, нанесенного на никелевую подложку

При увеличении в композите содержания оксида никеля значения σ возрастают, достигая величины 10-11 ГПа, что превышает значения напряжения отрыва для чистого ZrO_2 . Это вполне объяснимо, поскольку наличие в композитном покрытии относительно больших фазовых включений оксида никеля приводит к возрастанию химического механизма адгезии к никелевой поверхности. В данном случае речь идет о химическом взаимодействии между никелевой подложкой и конденсирующимися в процессе напы-

ления покрытия атомами никеля и кислорода. При этом происходит образование кластеров из оксида никеля, которые фактически проникают как в приповерхностные слои подложки, так и в формируемое композитное покрытие, увеличивая адгезионную прочность последнего. С другой стороны, композитная морфология покрытия также способствует увеличению адгезии, поскольку при этом возрастает вклад от механического механизма. Исследуемые композиты представляют собой совокупность наноразмерных фазовых образований (оксида никеля и оксида циркония), взаимно проникающих друг в друга. Межфазная граница в этом случае может быть представлена, как трехмерная сетка, объемная доля которой достигает 50 %. Наличие такой развитой поверхности сцепления фаз (даже при отсутствии химического взаимодействия между ними) приводит к возрастанию напряжения отрыва покрытия от подложки или напряжению, при котором происходит когезионное разрушение покрытия.

Заключение. Установлено, что при реактивном ВЧ-магнетронном распылении сплавной мишени $Zr_{83}Y_{16}$ формируется покрытие ZrO_2 с кубической структурой, столбчатой морфологией и средним размером кристаллитов не превышающим 30 нм.

Совместное реактивное ВЧ-магнетронное распыление двух мишеней ($Zr_{83}Y_{16}$ и Ni) позволяет формировать композитные покрытия $NiO-ZrO_2$, с разным соотношением фаз, причем, средний размер фазовых включений не превышает 15 нм.

При концентрации никеля 25 ат. % в покрытии формируется изотропная, рентгеноаморфная структура.

Установлено, что адгезия композитных покрытий $NiO-ZrO_2$, содержащих более 22 ат. % Ni , к никелевой подложке выше адгезии покрытия из чистого диоксида циркония, полученного тем же методом. Предполагается, что увеличение адгезии вызвано возрастанием вклада как от химического механизма на границе подложка-покрытие, так и от механического механизма во всем объеме покрытия.

Список литературы

1. Miller R.A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions // *Journal of Thermal Spray Technology*. 1997. V. 6(1), P. 35–42.
2. Goward G.W. Seventeen Years of Thermal Barrier Coatings. Coatings for Advanced Heat Engines Workshop // U.S. Department of Energy. 1987. P. 1-9.
3. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления ГТД // *ВИАМ*. 2012. 206070. С. 17- 20.
4. Матренин С.В., Слосман А.И. «Техническая керамика» // Томск: ТПУ. 2004. 75 с.
5. Увеличение термоциклической стойкости покрытий на основе Zr–Y–O, полученных методом магнетронного осаждения / В.П. Сергеев [и др.] // *Известия ТПУ*. 2010. Т. 317, № 2. С. 12-18.
6. Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition / W.Wang [et al.] // *Scripta Materialia*. 2005. № 53. P. 91-103.
7. Заводинский В.Г. Чибисов А.Н. О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония// *Физика Твёрдого Тела*. Москва. 2006. Т. 48. № 2. С. 343-347.
8. ГОСТ Р 52641-2006 Стандартный метод испытаний для проверки на сдвиг керамических и металлических покрытий. М.: Стандартинформ. 2015.
9. Improvement of adhesion and barrier properties of biomedical stainless steel by deposition of YSZ coatings using RF magnetron sputtering / Z.E. Sanchez-Hernandez [et al.] // *Materials characterization*. 2014. V. 91. P. 50-57.
10. Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // *Phys. Rev*. 1939. V. 56. № 10. P. 978-982.

Reference

1. Miller R.A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions // Journal of Thermal Spray Technology. 1997. V. 6(1), P. 35–42.
2. Goward G.W. Seventeen Years of Thermal Barrier Coatings. Coatings for Advanced Heat Engines Workshop // U.S. Department of Energy. 1987. P. 1-9.
3. Kablov E.N., Muboyadjyan S.A. Heat-resistant and heat-shielding coatings for high-pressure turbine turbine blades // VIAM. 2012. 206070. P. 17-20.
4. Matrenin S.V., Slosman A.I. «Technical ceramics» // Tomsk: TPU. 2004. 75 p.
5. Increase in thermal cyclic resistance of Zr – Y – O based coatings obtained by magnetron deposition / V.P. Sergeev [et al.] // News of TPU. 2010. T. 317, No. 2. P. 12 -18.
6. Fabrication and characterization of N_i -ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition / W.Wang [et al.] // Scripta Materialia. 2005. No. 53. P. 91-103.
7. Zavodinsky V.G. Chibisov A.N. On the stability of cubic zirconia and stoichiometric nanoparticles of zirconium dioxide // Physics of the Solid State. Moscow. 2006. T. 48. No. 2. P. 343-347.
8. GOST R 52641-2006 Standard Test Method for Shear Testing of Ceramic and Metallic Coatings. M.: Standardinform. 2015.
9. Improvement of adhesion and barrier properties of biomedical stainless steel by deposition of YSZ coatings using RF magnetron sputtering / Z.E. Sanchez-Hernandez [et al.] // Materials characterization. 2014. V. 91. P. 50–57.
10. Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // Phys. Rev. 1939. V. 56. № 10. P. 978 -982.

Филатов Максим Сергеевич – аспирант кафедры физики твердого тела Воронежского государственного технического университета

Стогней Олег Владимирович – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физики твердого тела Воронежского государственного технического университета

Копытин Михаил Николаевич – канд. физ.-мат. наук, заведующий криогенной лабораторией кафедры физики твердого тела Воронежского государственного технического университета

УДК 548.52

ВЫРАЩИВАНИЕ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ С НЕИЗМЕНЯЕМЫМ ПОПЕРЕЧНЫМ СЕЧЕНИЕМ В ОСНОВАНИИ

Н. Свайкат, А.Ю. Воробьев, И.М. Винокурова*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394026, г. Воронеж, Московский пр., 14*

**Адрес для переписки: Свайкат Нада, E-mail: nadaswai@yahoo.com*

Изучена смачиваемость кремниевой поверхности жидкофазными каплями металлов-катализаторов роста нитевидных нанокристаллов (ННК). Предложен способ получения полупроводниковых эпитаксиальных ННК постоянного диаметра.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы, эпитаксиальный рост, начальный участок, способ получения

GROWING NANOWIRES OF SILICON WITH UNCHANGED CROSS SECTION AT THE BASE

*N. Swaykat *, A.Yu. Vorobev, I.M. Vinokurova*

*Voronezh State Technical University,
Russian Federation, 394026, Voronezh, Moscow Ave., 14*

**Correspondence address: Swaykat Nada, E-mail: nadaswai@yahoo.com*

The wettability of the silicon surface by liquid-phase drops of metal catalysts for the growth of threadlike nanowires (NWs) has been studied. A method for producing semiconductor epitaxial NWs of constant diameter is proposed.

Keywords: nanowires, epitaxial growth, initial section, method of preparation

Введение. В процессе роста ННК с точки зрения морфологии обязательным является наличие постаментов (участка кристалла у подложки, характеризующегося уменьшением диаметра с высотой), на котором возвышается основной кристалл с неизменным поперечным сечением (рис. 1). Образование постаментов в основании ННК является следствием сфероидизации жидкой металлической капли катализатора в процессе ее подъема и отделения от подложки. Изменение диаметра ННК в основании кристалла приводит к изменению скорости роста, статическому дисбалансу примеси в кристалле, нарушению плоскостности границы кристалл/расплав и распаду капли на составные части, которые при остывании генерируют дислокации и поля напряжений в кристалле. Существование ННК с постаментом приводит к неоднородности распределения электрического сопротивления по высоте кристалла, что не позволяет рекомендовать эпитаксиальные одномерные кристаллы для создания на их основе микроминиатюрных и быстродействующих электронных устройств с воспроизводимыми электрофизическими характеристиками.

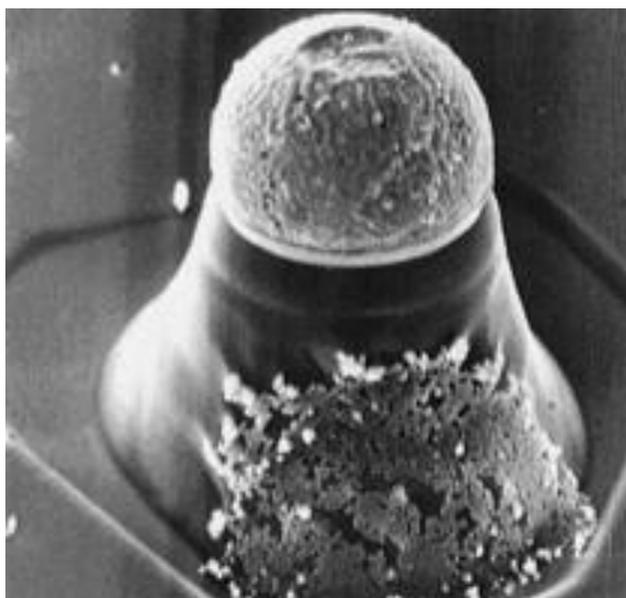


Рис. 1. РЭМ-изображение постамента в основании кристалла кремния ($\times 40000$)

Целью настоящей работы является разработка способа выращивания НК без образования конусовидного начального участка.

Экспериментальная часть

НК Si выращивали методом химического парового осаждения при $T=800-1100^{\circ}\text{C}$ с участием частиц Ni, Pt и Cu в качестве катализатора, диаметр которых составлял 30-100 нм [1-6]. Изучалась смачиваемость Si-подложки каплями металл (М)-кремний при T исследования. Величину краевого угла θ находили по ПЭМ-изображениям каплей М-катализатора, предварительно насыщенных кристаллизующим веществом и помещенных на Si-подложку. Угол θ измерялся между поверхностью подложки и касательной к кривой меридионального сечения капли (рис. 2). Для приготовления частиц твердого раствора М-Si жидкофазные капли металла сплавляли с кремниевой подложкой в атмосфере H_2 при температуре существенно выше эвтектической, а потом быстро охлаждали до температуры окружающего воздуха. Полученные сплавы декантировали от подложки и затем использовали в качестве катализатора роста НК.

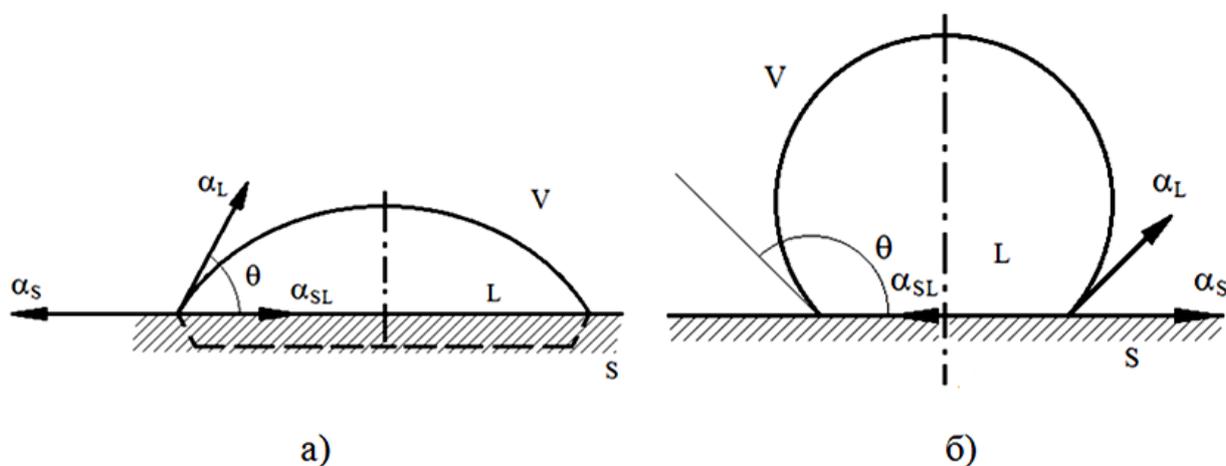


Рис. 2. Измеренные краевые углы смачиваемости поверхности Si-подложки жидкофазными каплями металла-катализатора: а) чистый металл ($\theta < 90^{\circ}$), б) сплав (насыщенный раствор) М-Si ($\theta > 90^{\circ}$)

Процентное содержание Si в полученных твердых растворах составило: ~58,1 % (атомн.) в Ni, ~36,1 % (атомн.) в Cu и ~59,0 % (атомн.) в Pt. Затем твердые растворы M-Si помещались на Si-подложку, производился их нагрев до 800-1100⁰С и длительное выдерживание капель на подложке. Частицы на Si-подложке выдерживали в печи в потоке очищенного водорода при соответствующей температуре в течение 10 мин, а затем резко охлаждали.

Частицы твердого раствора M-Si на подложке исследовали методами РЭМ и ПЭМ. Погрешность измерения краевого угла капли M-Si на Si-пластине не превышала ±5°. Полученные капли M-Si в последующем были использованы для выращивания ННК и давали устойчивый рост. Аналогичные измерения θ производили и для капель Ni, Pt, Cu без предварительного насыщения их кремнием.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений краевых углов представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что для чистых металлов, имеющих удельную свободную энергию α_{LV} и используемых для роста ННК, Si хорошо растворяется в жидкой фазе металлов-катализаторов и $\theta < 90^0$ (рис. 2 а).

Таблица 1

Краевые углы чистых металлов на поверхности {111} Si в водороде (1 атм.) и результаты расчета работы адгезии в контактирующих фазах M-Si

Контактирующие фазы	$T, ^\circ\text{C}$	θ , град	α_{LV} , Дж/м ²	W_A , Дж/м ²
Ni-Si	1100	44±5	1,75	3,01
Pt-Si	1100	45±5	1,74	2,97
Cu-Si	1100	52±5	1,30	2,10

При этом образовавшаяся и растекшаяся капля с низким краевым углом устойчиво сохраняет свою форму. Такое поведение можно объяснить изменением геометрии поверхности раздела при растекании капли вследст-

вие растворения Si (образуется лунка). Видим, что в случае отсутствия равновесия капли Ni, Pt, Cu, в которых практически отсутствуют примеси, находясь в контакте с кремнием, насыщаются последним и уменьшают краевой угол до значений 44-52⁰ (табл. 2). Работа адгезии при этом увеличивается до значений 2,1-3,0 Дж/м². Для капель M-Si угол смачивания на кремниевой подложке велик (115-127⁰), а работа адгезии существенно ниже, чем 1,0 Дж/м² (рис. 2 б). Краевые углы смачиваемости поверхности {111} Si каплями Ni, Pt и Cu, предварительно насыщенных кремнием, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Краевые углы смачиваемости поверхности {111} Si каплями M металлов, предварительно насыщенных кремнием (атмосфера – H₂)

Состав сплава, % (атомн.)	T, °C	θ, град
Ni+58,1 Si	1000	115±5
Pt+59,0 Si	1000	117±5
Cu+36,1 Si	1000	127±5

Примечание: обозначение смотри в тексте

Таким образом, эксперименты показывают, что капли Ni, Pt и Cu, насыщенные Si, не смачивают Si-поверхность, образуя тупые краевые углы. Поскольку и Si-подложка, и частицы металлов предварительно тщательно очищались от присутствия окисных пленок и посторонних примесей, то они никак не могли влиять на несмачиваемость ($\theta > 90^0$) твердого Si жидкофазными каплями M-катализатора, наблюдаемую в наших экспериментах [7, 8].

Экспериментальные результаты по смачиванию капель Si-подложки возможно объяснить следующим. Работу адгезии между двумя фазами (твердой и жидкой) W_A можно представить как сумму работы адгезии для равновесного состояния системы $W_{A(eq)}$, определяемой различием природы и свойств соприкасающихся фаз, и работы адгезии $W_{A(noneq)}$, связанной с

уходом трехфазной системы от равновесного положения [9]. Для условий равновесия (химические потенциалы жидкой и твердой фаз равны) в случае смачивания подложки каплями металлов, насыщенных кристаллизуемым веществом, вклад в суммарную работу адгезии составляющей $W_{A(noneq)}$ исчезающе мал, поэтому силы когезии превышают силы адгезии и Si-поверхность не смачивается жидкофазными каплями M-Si, а угол смачивания $\theta > 90^\circ$. В случае насыщенной кристаллизуемым веществом капли катализатора краевые углы все же отличаются от 180° , поэтому силы сцепления жидкий сплав – твердый Si, по-видимому, определяются не химической, а физической составляющей работы адгезии.

Таким образом, видим, что капля M-катализатора, насыщенная кристаллизуемым веществом, плохо смачивает кристаллическую поверхность. На основании данного заключения можно предложить метод получения ННК, у которых отсутствует участок с характерным уменьшением диаметра с высотой [10]. Метод заключается в следующем.

На монокристаллическую кремниевую или иную пластину с заданной ориентировкой помещают наночастицы твердого раствора M-Si, по составу представляющие собой эвтектику. Далее эта ростовая сборка укладывается в ростовую печь и нагревается до температуры чуть выше эвтектической, соответствующей данной двухкомпонентной системе. Потом в реакционную зону печи осуществляют подачу кремнийсодержащего вещества и выполняют выращивание ННК.

Для реализации метода на Si(111)-подложки помещались крупницы твердого раствора Ni-Si(58,1% Si). Диаметр двухкомпонентных частиц составлял 70-90 нм. Ростовые пластины с частицами катализатора вводились в реакционную зону ростовой печи, температура которой задавалась 995°C с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Затем в реакционную зону подавали H_2 , имеющего точку росы не выше -70°C , и SiCl_4 , а далее производилось выращивание ННК. Мольное отношение $[\text{SiCl}_4]/[\text{H}_2]$ устанавливалось не выше 0,008. Продолжительность процесса выращивания выбиралась в зависимости от необхо-

димой длины нанокристаллов и составляла от 2-х до 10-ти мин.

Выращенные кристаллы имели неизменное поперечное сечение по всей длине от подложки до вершины, обусловленное неизменностью радиуса капли в процессе роста (рис. 3). В других случаях в качестве катализатора использовали частицы твердых растворов Pt-Si и Cu-Si при соответствующих температурах $(985\pm 2)^\circ\text{C}$ и $(820\pm 2)^\circ\text{C}$, незначительно превышающих температуры эвтектики. Полученные результаты были аналогичны результатам с использованием эвтектического сплава Ni-Si. ННК также имели неизменное поперечное сечение по длине от основания до вершины кристалла, т. е. не имели характерных постаментов.

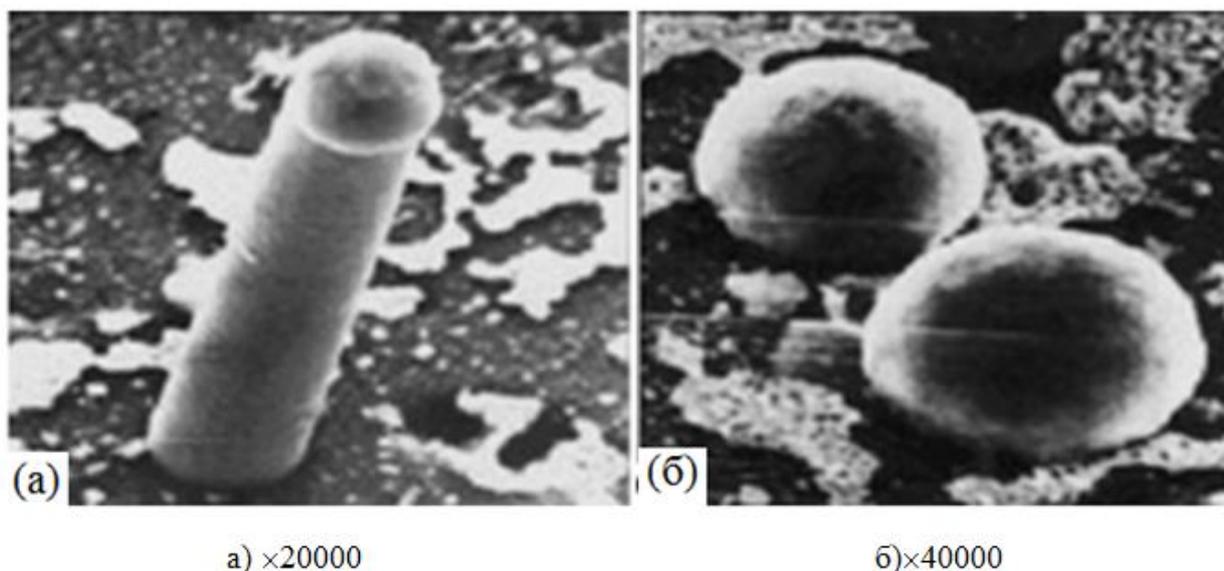


Рис. 3. Рост ННК Si без начального сужающегося участка у основания кристалла (а – одиночный кристалл, б – капли сплава Ni-Si на поверхности кремниевой подложки)

Практическое использование предлагаемого метода расширяет возможности для управления технологическим процессом роста ННК кремния и позволяет уменьшить риск возникновения несовершенств кристаллической структуры на начальной стадии роста кристалла.

Заключение. Предложен метод получения ННК, у которых отсутствует участок с характерным уменьшением диаметра с высотой. Метод

включает следующие основные операции: нанесение на поверхность Si-пластины заранее подготовленных нанодисперсных частиц твердого раствора M-Si эвтектического состава, помещение указанной ростовой сборки в реакционную зону установки эпитаксиального выращивания ННК, нагрев ростовой печи до температуры чуть выше температуры эвтектики, и выращивание ННК по схеме пар→жидкая капля→кристалл.

Список литературы

1. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1975. 304 с.

2. Небольсин В.А., Долгачев А.А., Дунаев А.И. Об общих закономерностях роста нитевидных микро- и нанокристаллов кремния // Известия РАН. Сер. физ. 2008. Т.72. №9. С. 1285-1288.

3. Nebolsin V.A., Shchetinin A.A., Natarova E.I. Variation in silicon whisker radius during unsteady-state growth // Inorg. Mater. 1998. V.34. № 2. P. 87-89.

4. Nebolsin V.A., Suyatin D.B., Dunaev A.I., Shmakova S.S., Zavali-shin M.A., Ivannikova E.V. Contribution of the Free Energy of the Three Phase Line of Contact to the Thermodynamic Equilibrium Conditions of a Metal Solvent Droplet in Si and Ge Whisker Growth // Inorg.Mater. 2015. V.51. №3. P. 191-196.

5. Небольсин В.А., Воробьев А.Ю. Роль поверхностной энергии при росте углеродных нанотрубок в процессе каталитического пиролиза углеводородов // Неорган. Матер. 2011.Т.47. № 2. С. 168-172.

6. Nebolsin V.A., Swaykat N., Vorobev A.Yu. Black Silicon: a New Manufacturing Method and Optical Properties // Techn. Phys. Lett. 2018. V. 44. No. 12. P. 1055-1058.

7. Nebolsin V.A., Dunaev A.I., Samofalova A.S., Korneeva V.V. Contact Interaction in an M-SiO₂ (M = Metal Catalyst for Nanowhisker Growth) System// Inorg. Mater. 2018. V. 54. No. 6. P. 558-563.

8. Nebolsin V.A., Johansson J., Suyatin D.B., Spiridonov B.A. Thermodynamics of oxidation and reduction during the growth of metal catalyzed silicon nanowires // *J. Cryst. Growth*, 2019.V. 505. P. 52-58.

9. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. К.: Наук. думка, 1972. 196 с.

10. Nebolsin V.A., Dunaev A.I., Zotova E.V., Zavalishin M.A. Epitaxial Growth of Silicon Whiskers without Tapering at the Base // *Inorg. Mater.* 2010. V. 46. No. 10. P. 1039-1044.

References

1. Givargizov, E.I., Growth of filamentary and platelet crystals from vapor. M.: Science, 1975. 304 p.

2. Nebolsin, V.A., Dolgacev A.A., Dunaev, A.I. On the General laws of the growth of filamentary micro - and nanocrystals of silicon// *Izvestiya ran. Ser. p.* 2008. Vol. 72. No. 9. P. 1285-1288.

3. Nebolsin V.A., Shchetinin A.A., Natarova E.I. Variation in silicon whisker radius during unsteady-state growth // *Inorg. Mater.* 1998. V.34. № 2. P. 87-89.

4. Nebolsin V.A., Suyatin D.B., Dunaev A.I., Shmakova S.S., Zavalishin M.A., Ivannikova E.V. Contribution of the Free Energy of the Three Phase Line of Contact to the Thermodynamic Equilibrium Conditions of a Metal Solvent Droplet in Si and Ge Whisker Growth // *Inorg.Mater.* 2015. V.51. №3. P. 191-196.

5. Nebolsin, V.A., Vorobyev A.Yu. the Role of surface energy during the growth of carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons // *Inorganic. Matera.* 2011. Vol. 47. No. 2. P. 168-172.

6. Nebol'sin V.A., Swaykat N., Vorobev A.Yu. Black Silicon: a New Manufacturing Method and Optical Properties // *Techn. Phys. Lett.* 2018. V. 44. No. 12. P. 1055-1058.

7. Nebolsin V.A., Dunaev A.I., Samofalova A.S., Korneeva V.V. Contact Interaction in an M–SiO₂ (M = Metal Catalyst for Nanowhisker Growth) System// Inorg. Mater. 2018. V. 54. No. 6. P. 558-563.

8. Nebolsin V.A., Johansson J., Suyatin D.B., Spiridonov B.A. Thermodynamics of oxidation and reduction during the growth of metal catalyzed silicon nanowires // J. Cryst. Growth, 2019.V. 505. P. 52-58.

9. Naidich Yu.V. Contact phenomena in metal melts. K.: Of Sciences. Dumka, 1972. 196 p.

10. Nebolsin V.A., Dunaev A.I., Zotova E.V., Zavalishin M.A. Epitaxial Growth of Silicon Whiskers without Tapering at the Base // Inorg. Mater. 2010. V. 46. No. 10. P. 1039-1044.

Свайкат Нада – аспирант кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Воробьев Александр Юрьевич – канд. техн. наук, младший научный сотрудник НИС Воронежского государственного технического университета

Винокурова Ирина Михайловна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

УДК 666.973.6

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕГУЛИРОВАНИЯ
ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ
СИСТЕМ**

Ш.М. Рахимбаев, Т.В. Аниканова, А.С. Погромский*

*Белгородский государственный технологический университет им.
В.Г. Шухова, Российская Федерация, 308012, г.Белгород, ул. Костюкова, 46*

**Адрес для переписки: Аниканова Татьяна Викторовна,*

E-mail: anik.tv@yandex.ru

Работа посвящена анализу процессов структурообразования на стадиях изготовления и эксплуатации газонаполненных строительных материалов. Рассмотрены вопросы регулирования схватывания и твердения газонаполненных систем на примере пенобетона. Выделено четыре фазы структурообразования газонаполненных систем: структурообразование на стадии изготовления, стадия коагуляционного структурообразования, стадия формирования конденсационно-кристаллизационной структуры, структурообразование на стадии эксплуатации. На стадии изготовления, транспортировки, формирования изделий газонаполненная суспензия является жидкой текучей массой, обладающей нелинейными, вязкопластическими свойствами. Стадия коагуляционного структурообразования завершается началом и концом схватывания. Третья стадия структурообразования поробетонных материалов завершается формированием конденсационно-кристаллизационной структуры их твердения. Четвертая стадия – структурообразование в газонаполненных строительных материалах на стадии эксплуатации.

Ключевые слова: структурообразование, пенобетон, процессы схватывания, ускорители схватывания

THEORETICAL JUSTIFICATION FOR THE REGULATION OF STRUCTURE FORMATION PROCESSES OF GAS-FILLED SYSTEMS

Sh.M. Rakhimbayev, T.V. Anikanova, A.S. Pogromskiy*

*Belgorod state technological University named after V. G. Shukhov,
Russian Federation, 308012, Belgorod, Kostyukova str., 46*

**Address for correspondence: Tatiana Anikanova, E-mail: anik.tv@yandex.ru*

The work is devoted to the analysis of the processes of structure formation at the stages of production and operation of gas-filled building materials. Questions of regulation of setting and hardening of gas-filled systems on the example of foam concrete are considered. There are four four phases of structure formation of gas-filled systems: structure formation at the stage of manufacture, the stage of coagulation structure formation, the stage of formation of condensation-crystallization structure, structure formation at the stage of operation. At the stage of production, transportation, molding of products, the gas-filled suspension is a liquid fluid mass having non-linear, viscoplastic properties. The stage of coagulation structure formation ends with the beginning and end of setting. The third stage of the structure formation of concrete materials is completed by the formation of condensation-crystallization structure of their hardening. The fourth stage is the structure formation in gas-filled building materials at the stage of operation.

Keywords: structure formation, foam concrete, setting processes, setting accelerators

Введение. Известно, что пористые строительные материалы гидратационного твердения низкой средней плотности, такие как газобетон и пенобетон, отличаются по своим свойствам от более плотных материалов. Однако, если рассматривать состав гидратных фаз, кинетику твердения, коррозию плотных и газонаполненных материалов, то можно отметить, что процессы происходят с различной интенсивностью в плотных и пористых материалах.

Изготовление газонаполненных материалов гидратационного твердения и их эксплуатация сопровождаются непрерывными процессами структурообразования. На стадии изготовления газонаполненных суспензий происходят процессы коагуляционного структурообразования. Эти процессы изучают методами [1-3].

Вторая стадия процессов структурообразования газонаполненных систем включает в себя процессы схватывания. К сожалению, стандартная методика определения сроков начала и конца схватывания к газонаполненным системам не приемлема. В то же время конец схватывания тесно связан со временем расформовки изделий, что в конечном итоге оказывает влияние на производительность технологической линии по их производству. В связи с этим без серьезных исследований закономерностей схватывания цементных суспензий с добавками пенообразователей (в общем случае – газообразователей) невозможно оптимизировать процессы производства легких бетонов и изделий из них. Для этого необходимо применение нетрадиционных методов сроков схватывания цементных систем, которые нечувствительны к наличию в них пузырьков газа, мелкого или крупного заполнителя.

Твердение цементных систем характеризуется процессами конденсационного и кристаллизационного структурообразования [4-9]. Можно сказать, что эта стадия является важнейшей в формировании физико-механических характеристик строительных материалов гидратационного твердения, в том числе и газонаполненных. Большое внимание заслуживает вопрос изменения прочностных показателей во времени пено- и газобетонных изделий. Для этого необходимо изучать кинетику твердения газонаполненного камня. К сожалению, работ по изучению и анализу кинетики твердения цементного камня во времени очень мало, поэтому неясны закономерности долговременного поведения пеноцементного и других видов камня в длительные сроки.

Актуальность этого вопроса обусловлена также тем, что газо- и пено-

бетонные изделия отличаются высокой открытой пористостью, поэтому, гораздо быстрее, чем изделия из тяжелого бетона подвергаются углекислотной коррозии.

В данной работе основное внимание будет уделено вопросам регулирования схватывания и твердения газонаполненных систем. Эти вопросы будут рассмотрены на примере пеноцементных систем, как наиболее дешевых, доступных, универсальных и распространенных видов поробетонов.

Основная часть

Предусмотренные в ГОСТ 10178-85 и ГОСТ 31108-2003 сроки схватывания для портландцементного и шлако-портландцементного теста нормальной густоты, равные для $\tau_{нач}$ 45 и 60 минут соответственно особых вопросов не вызывают. Что же касается времени конца схватывания, равного по ГОСТ 10178-85 – 10 часам и менее, то вряд ли его можно считать обоснованным и приемлемым из-за чрезмерной продолжительности, так как при времени начала схватывания 60 минут время конца его, равное 8 – 11 часам, неизбежно приведет к сильному недобору прочности и снижению производительности технологической линии по производству строительных материалов и изделий на вяжущей основе [10, 11].

В связи с этим необходимо стремиться к тому, чтобы интервал схватывания, то есть промежуток времени между его началом и концом, был минимальным. В идеале он должен равняться нулю. Это наблюдается у некоторых терморезактивных смол, а неорганическим вяжущим это явление не присуще.

Тем не менее, известны способы сокращения этого интервала. Важнейший фактор, влияющий на интервал схватывания – это водоцементное отношение (В/Ц) и пористость системы. На рис.1 отображено влияние В/Ц на время начала и конца схватывания, из которого следует, что рост В/Ц и пористости (П) значительно увеличивает интервал схватывания.

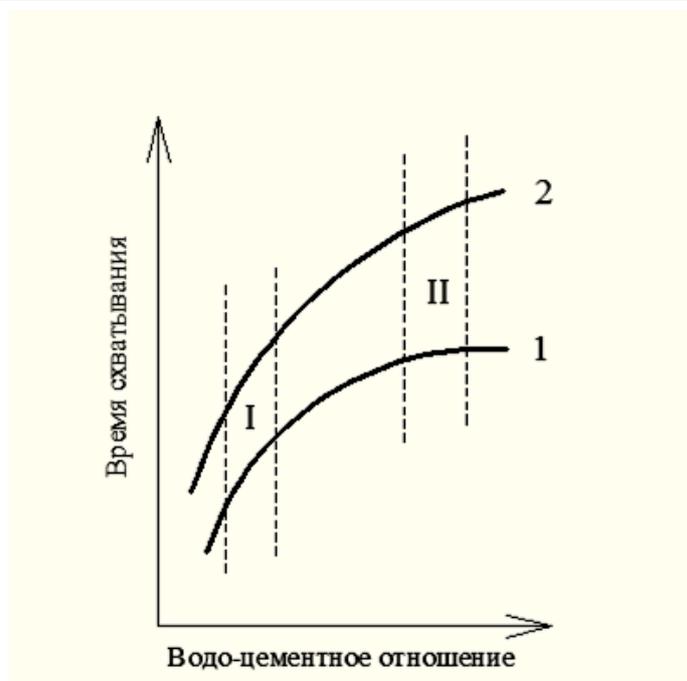


Рис. 1. Влияние В/Ц на время начала (1) и конца (2) схватывания

На рис. 1 область I, находящаяся в интервале В/Ц = 0,3-0,4, характерна для пластифицированных тяжелых бетонов, у которых интервал схватывания относительно узок, а участок II – для обычных тяжелых бетонов с мелким песком, а так же пенобетонов (В/Ц = 0,5-0,7). Из изложенного следует, что для пенобетонов характерен сравнительно большой интервал схватывания, который растет по мере снижения средней плотности материала.

Важнейшим способом регулирования сроков схватывания цементных систем является применение химических добавок. Они представляют собой неорганические водорастворимые соли и другие электролиты, а так же органические соединения – поверхностно-активные вещества – ПАВ. Последние оказывают наибольшее влияние на сроки схватывания теста из портландцемента. Как самые сильные замедлители, так и ускорители схватывания – это органические вещества.

С точки зрения скорости структурообразования пеноцементов наиболее важно знать влияние на сроки схватывания пенообразователей – алкил-

и арилсульфонатов, к которым относятся АОС, Пеностром, Эталон, ПБ-2000 и многие другие комплексные добавки. Широко применяются как пенообразователи и полипептидные соединения, получаемые из сырья животного происхождения. Они состоят из аминокислот. К этому классу добавок относится «Неопор», производимый в Германии.

Как было отмечено выше, определение сроков схватывания газонаполненных систем представляет большие трудности, поэтому публикаций на эту тему нет. Однако, они очевидно, симпатны сроком схватывания не вспененного теста с теми же добавками. Систематические исследования влияния органических соединений различного класса на сроки схватывания цементного теста были выполнены автором [12]. На рис. 2 приведены экспериментальные данные о влиянии различных органических соединений, содержащих функциональную группу – SO_3^- , на время начала схватывания.

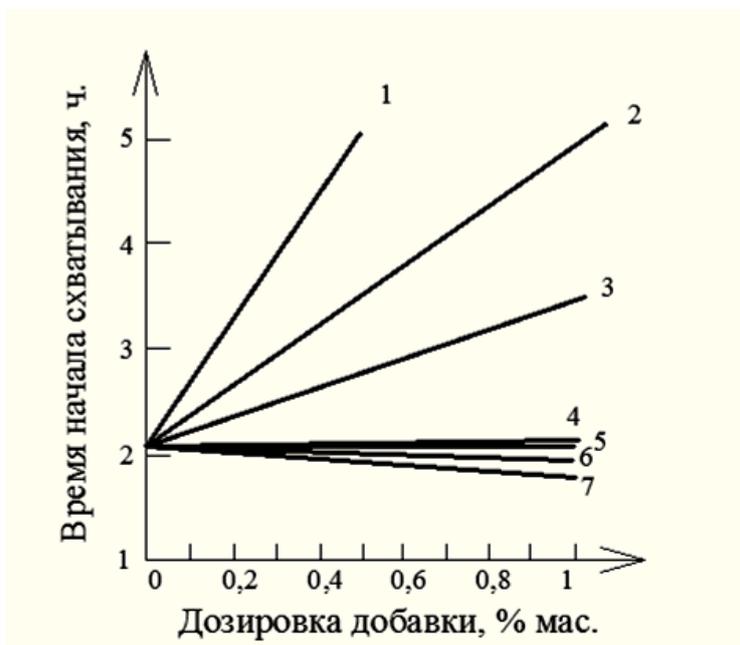


Рис. 2. Влияние сульфокислот и их солей на сроки схватывания портландцементного теста: 1 – сульфитно-спиртовая барда; 2 – сульфосалициловая кислота; 3 – сульфогваяколовая кислота; 4 – прогресс 2R-CHOSO₃Na, R – содержит 8-18 атомов углерода; 5 – H-кислота; 6 – бензолсульфокислота; 7 – дифениламиносульфонат

Как видно из приведенных на рис. 2 экспериментальных данных сильно замедляет схватывание цементного теста лишь лигносульфонат

технический (ЛСТ), сульфосалициловая и сульфогваяколовая кислоты. Остальные сульфонаты, включая основные компоненты современных анионных пенообразователей цементных систем, включая сульфанол и «Прогресс» – слабо влияют на время начала схватывания, либо слегка его ускоряют при повышенных дозировках.

Целый ряд добавок, в том числе неорганические электролиты, ускоряет схватывание цементных систем [14]. К ним относятся хлористые кальций, алюминий, железо, натрий; сульфонаты, гидроксиды и карбонаты натрия, калия; сульфат алюминия. Из них соли алюминия и железа действуют очень резко, поэтому нетехнологичны. Практический интерес представляют хлористый кальций, поташ и щелочные сульфаты Na_2SO_4 и K_2SO_4 .

Органические ускорители схватывания (ПАВ), например, этаноламины, не нашли практического применения из-за отрицательного влияния на прочность камня, а также слабой, но выраженной токсичности.

В целом проблема регулирования сроков схватывания цементных систем, наполненных воздухом, пока слабо разработана. Ее решение тормозится в основном отсутствием специальной аппаратуры для определения сроков схватывания газонаполненного теста.

Без серьезных исследований в этом направлении с разработкой специальных методов определения сроков схватывания пеноцементных суспензий оптимизация процессов структурообразования на стадии схватывания представляется проблематичной.

Твердение цементных систем обусловлено в основном коагуляционными силами, а набор прочности цементного камня – конденсационно-кристаллизационными процессами. Это приводит к резкому изменению структурно-механических и физико-механических свойств цементных систем.

Обобщенно сказанное выше отражено на рис. 3.

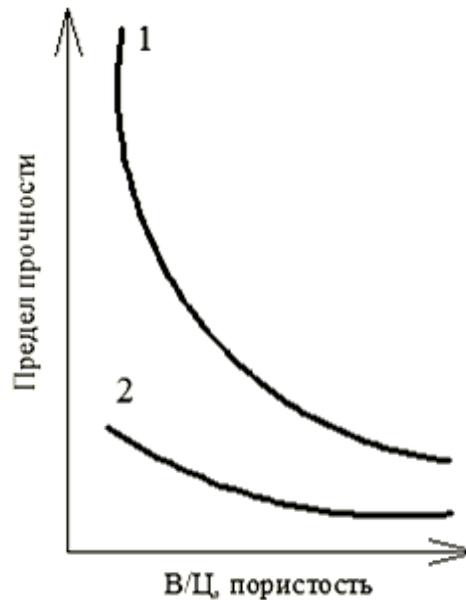


Рис. 3. Влияние водоцементного отношения (В/Ц) и пористости на предел прочности цементного камня: 1 – при сжатии; 2 – при изгибе

Кривые, приведенные на рис. 3 показывают, что рост водоцементного отношения ведет к уменьшению предела прочности. Можно отметить, что предел прочности при сжатии снижается более интенсивнее, чем предел прочности при изгибе. На рис. 3 видно, что снижение средней плотности материала ведет к сближению показателей предела прочности при сжатии и изгибе. Это говорит о том, что в области небольших плотностей (до 400 кг/м^3) их снижение мало отражается на физико-механических свойствах цементного камня. Можно сказать, что различные способы улучшения прочностных показателей газонаполненных систем эффективны лишь при средней плотности более 500 кг/м^3 . То есть чем ниже средняя плотность материала, тем сложнее повысить его прочностные характеристики. Это необходимо учитывать при разработке рецептур газонаполненных материалов. Так повышение прочности теплоизоляционных ячеистых бетонов, со средней плотностью до 200 кг/м^3 практически невозможно без увеличения плотности.

В работе [14] показано, что в качестве повышения прочности цемент-

ных систем применяются следующие способы:

- увеличение температуры среды (до 80-90°C);
- применение пластификаторов и суперпластификаторов;
- использование ускорителей твердения.

Все эти методы применительно к газонаполненным системам имеют свои особенности. Так, тепловая обработка газонаполненных материалов низкой плотности мало эффективна из-за высокого сопротивления теплопередаче материала. Представляет интерес использование термосных методов тепловой обработки [15].

Одним из наиболее эффективных способов повышения прочности тяжелых бетонов является использование суперпластификаторов. Однако, использование суперпластификаторов применительно к газонаполненным материалам приводит к увеличению плотности последних, это говорит о проблематичности использования этих химических добавок в пеноцементных материалах.

Применение ускорителей схватывания в газонаполненных материалах имеет свои особенности. Так, органические поверхностно-активные вещества, содержащие чаще всего такие функциональные группы, как $-COOH$, $-NH_2$, $-NH$ в количестве 0,2-0,5 % обычно повышают физико-механические свойства цементного камня на 15-20 % во все сроки твердения.

Этот класс добавок представляет интерес как компонент пеноцементных систем, так как нет оснований опасаться их отрицательного действия на стабильность пен, полученных с применением наиболее распространенных анионных пенообразователей. К сожалению, учитывая большое практическое значение и сравнительную новизну этих ускорителей твердения достаточно информативных научных публикаций по ним очень мало.

Другой класс химических добавок – это неорганические электролиты $CaCl_2$, поташ, нитрит и нитрат натрия, сернокислый натрий и другие, а также из смеси. Как показывает многолетний опыт практического применения

добавок электролитов, их действие индивидуально и зависит от состава и технологии производства бетона. В целом этот класс добавок представляет определенный практический интерес как регулятор скорости структурообразования газонаполненных цементных систем.

Во время эксплуатации изделий из газонаполненных материалов они подвержены процессам атмосферной коррозии. В настоящее время опубликованных экспериментальных данных по атмосферостойкости газонаполненных систем недостаточно. Однако, можно рассмотреть этот вопрос на примере низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция. Низкоосновные гидросиликаты кальция образуются в газобетоне, а высокоосновные – в пенобетоне. При карбонизации первых происходит срастание и прорастание волокнистых и пластинчатых микрокристаллов низкоосновных гидросиликатов кальция с образованием гелеобразной быстро усыхающей массы аморфной кремнекислоты, в которой «плавают» кристаллы карбоната кальция. Кристаллов CaCO_3 слишком мало для создания вторичной структуры твердения.

В случае же карбонизации высокоосновных гидросиликатов кальция количество образовавшейся аморфной кремнекислоты в 1,5-2 раза меньше, а кристаллов карбоната кальция – соответственно больше, чем в предыдущем случае. В результате этого на основе вновь образовавшихся кристаллов карбоната кальция возникает вторичная конденсационно-кристаллизационная структура твердения, которая отличается высокими физико-химическими показателями и атмосферостойкостью.

Заключение. Предлагается выделить четыре различных стадии структурообразования газонаполненных систем:

- на стадии изготовления, транспортировки, формования изделий. На этой стадии газонаполненная суспензия является жидкой текучей массой, обладающей нелинейными, вязкопластическими свойствами. При добавлении порошков цемента, песка, мела и других материалов предел текуче-

сти и пластическая вязкость газонаполненных систем возрастают;

- стадия коагуляционного структурообразования завершается началом и концом схватывания. Эта стадия вообще не исследована ввиду отсутствия соответствующей методики определения сроков схватывания газо- и пеноцементных смесей.

Это сдерживает технический прогресс в области технологии газонаполненных строительных материалов, так как без серьезного научно-технического обеспечения невозможна оптимизация процессов структурообразования на ранней стадии формирования эксплуатационных характеристик пено-и газобетонов неавтоклавного твердения.

Тем не менее, ориентируясь на известные данные о закономерностях действия замедлителей и ускорителей схватывания и твердения цементного теста без добавки пено- и газообразующих реагентов можно обеспечить ускорение роста прочности поробетонных изделий и конструкций.

- Третья стадия структурообразования поробетонных материалов завершается формированием конденсационно-кристаллизационной структуры их твердения. Для теплоизоляционных материалов из поробетонов автоклавного и неавтоклавного твердения со средней плотностью 150-400 кг/м³ характерна сравнительно слабая зависимость предела прочности при сжатии, и особенно при изгибе от пористости, поэтому поиски путей пластификации поробетонных смесей и другие приемы повышения прочности камня мало перспективны.

- Четвертая стадия – образование вторичной конденсационно-кристаллизационной структуры в процессе эксплуатации изделий.

Список литературы

1. Твердохлебов Д.В. Влияние компонентного состава на реологические и другие технологические свойства пеноцементных смесей. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Белгород: БГТУ, 2006. 21 с.

2. Лыков А.В., Шульман З.П. Реофизика и реодинамика текучих систем. Введение. Минск: Наука и техника, 1970, 172 с.

3. Рахимбаев Ш.М., Матвиенко О.И. Реологическая модель цементного теста и других нелинейных вязкопластических тел. // Сб. докл. Междунар. конф. «Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений». Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 1997. С. 168-172.

4. Zolotukhin, S., Kukina, O., Abramenko, A. Partitions for high-rise construction using phosphogypsum . 2018. E3S Web of Conferences D. Safarik, Y. Tabunschikov and V. Murgul (Eds.). 2018. С. 02043.

5. Kukina O.B., Abramenko A.A., Volkov V.V. Optimizing the composition quality of the non-firing limestone-sand phosphogypical material // Russian Journal of Building Construction and Architecture. 2019. № 1 (41). С. 51-58.

6. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Abramenko A.A., Soloveva E.A., Savenkova E.A. // В сборнике: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science [Electronic resource]. 2017. С. 012088.

7. Артамонова О.В., Кукина О.Б., Солохин М.А. Исследование структуры и свойств цементного камня, модифицированного комплексной нанодобавкой // Деформация и разрушение материалов. 2014. № 11. С. 18-22.

8. Артамонова О.В., Кукина О.Б., Солохин М.А., Артамонова О.В. Исследование кинетики гидратации и набора прочности цементного камня модифицированного комплексной нанодобавкой // В сборнике: Деформация и разрушение материалов и наноматериалов (DFMN-13) V Международная Конференция, сборник материалов. 2013. С. 638-640.

9. Кукина О.Б. Техногенные карбонаткальциевые отходы и технология их использования в строительных материалах с учетом структурообразующей роли // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Воронеж, 2002.

10. ГОСТ 10178-85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. М.: Изд-во Стандартов, 1987. 9 с.

11. ГОСТ 31108-2003 Цементы общестроительные. Технические условия. М.: Росстрой России, 2004. 27 с.
12. Рахимбаев Ш.М., Баш С.М. К вопросу о влиянии органических веществ на срок схватывания портландцемента // Журнал прикладной химии. 1968. №12. С. 43-51.
13. Ратинов В.Б., Розентберг Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1989. 188 с.
14. Аниканова Т.В., Рахимбаев Ш.М. Пенобетоны для интенсивных технологий строительства: монография. Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. 128 с.
15. Сахаров Г.П., Стрельбицкий В.П. Поробетон и технико-экономические проблемы ресурсоэнергосбережения // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 2003. №4. С. 25-32.

Reference

1. Tverdokhlebov D.V. Influence of component composition on rheological and other technological properties of foam cement mixtures. Abstract. Diss. cand. of Techn. sciences. Belgorod: BSTU, 2006. 21 p.
2. Lykov A.V., Shulman Z.P. Rheophysics and rheodynamics of fluid systems. Introduction. Minsk: Science and technology, 1970. 172 p.
3. Rakhimbaev Sh.M., Matvienko O.I. Rheological model of cement paste and other nonlinear viscoplastic bodies. // Rep. of the International Conf. «Building materials industry and construction industry, energy and resource saving in market conditions». Belgorod: Publishing house BelGTASM, 1997. P. 168-172.
4. Zolotukhin, S., Kukina, O., Abramenko, A. Partitions for high-rise construction using phosphogypsum . 2018. E3S Web of Conferences D. Safarik, Y. Tabunschikov and V. Murgul (Eds.). 2018. С. 02043.
5. Kukina O.B., Abramenko A.A., Volkov V.V. Optimizing the composition quality of the non-firing limestone-sand phosphogypical material // Russian

Journal of Building Construction and Architecture. 2019. № 1 (41). С. 51-58.

6. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Abramenko A.A., Soloveva E.A., Savenkova E.A. // В сборнике: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science [Electronic resource]. 2017. С. 012088.

7. Artamonova O. V., Kukina O. B., Solokhin M. A. Study of structure and properties of cement stone modified by complex nano-additive // Deformation and destruction of materials. 2014. No. 11. P. 18-22.

8. Artamonova O. V., Kukina O. B., Solokhin M. A., Artamonova O. V. Study of the kinetics of hydration and strength of cement stone modified by complex nano-additive // In the collection: Deformation and destruction of materials and nanomaterials (DFMN-13) V international Conference, collection of materials. 2013. P. 638-640.

9. Kukina O. B. Technogenic calcium carbonate waste and technology of their use in construction materials taking into account structure-roles // the dissertation on competition of a scientific degree of candidate of technical Sciences, Voronezh, 2002.

10. GOST 10178-85 Portland Cement and slag Portland cement. Technical conditions. M.: Publishing house of Standards, 1987. 9 p.

11. GOST 31108-2003 General construction Cements. Technical conditions. M.: Restoy, 2004. 27 p.

12. Rakhimbaev Sh.M., Bash S.M. To the question about the influence of organic substances on the binding time of Portland cement // Journal of applied chemistry. 1968. No. 12. P. 43-51.

13. Ratinov, V.B., Rosenberg T.I. Additive in concrete. M.: Stroizdat, 1989. 188 p.

14. Anikanova T.V., Rakhimbaev Sh.M. Foam concrete intensive construction technologies: monograph. Belgorod: BSTU publishing House, 2015. 128 p.

15. Sakharov G.P., Strelbitsky V.P. Porobeton and technical and economic problems of resource and energy saving. Vestnik BSTU im. V. G. Shukhov.

2003. No. 4. P. 25-32.

Рахимбаев Шарк Матрасулович – д-р техн. наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова

Аниканова Татьяна Викторовна – канд. техн. наук, доцент кафедры архитектурных конструкций Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова

Погромский Алексей Сергеевич – старший преподаватель кафедры автомобильных и железных дорог Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова

ПОДБОР СОСТАВА БЕТОНА С КОМПЛЕКСНЫМИ ДОБАВКАМИ ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

С.М.Усачев, М.А. Чурсина, А.Д. Ерочкина, Т.А. Мартиросян*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394026, г. Воронеж, Московский проспект, 14*

**Адрес для переписки: Усачев Сергей Михайлович,*

E-mail: sergey.usachev@mail.ru

В работе представлен аналитический обзор современного дорожного строительства в России. Дана краткая характеристика дорожной отрасли и её составляющих с учётом объема финансирования и их источников. Особый акцент делается на применение более совершенных и экономически выгодных методов строительства, восстановления покрытия и ремонта дорог. Проанализированы основные факторы, приводящие к быстрому повреждению дорожного покрытия. Показано, что бетон является неотъемлемой частью современного дорожного строительства, так как при сегодняшних темпах возведения промышленных и жилых зон, необходимо обеспечить высокопрочные и долговечные дорожные покрытия. Например, бетонные и железобетонные дороги, предназначенные для прокладки временных и постоянных дорог, обустройства аэродромов и площадок под движение многотоннажного автотранспорта и строительной техники, способны выдержать нагрузку транспорта от Н10 до Н30 и температуры до «минус» 40 °С в любых климатических зонах нашей страны. Выполнены подбор состава и оценка физико-механических свойств бетонной смеси и бетона для дорожного строительства марки по прочности - М400, марка бетонной смеси по удобоукладываемости - П-3, марка по морозостойкости - не менее F150 и марки по водонепроницаемости более W4. Проектирование состава бетона выполнено в соответствии с требованиями ГОСТ 27006-86 «Бетоны. Правила подбора состава» и СП 70.13330.2012 «Несущие и ограждающие конструкции».

Ключевые слова: дорожное строительство, бетоны для дорог, проектирование состава, комплексные пластифицирующие и воздухововлекающие добавки

SELECTION OF COMPOSITION OF THE CONCRETE COMPLEX ADDITIVES FOR ROAD CONSTRUCTION

S.M. Usachev, M.A. Chursina, A.D. Erochkina, T.A. Martirosyan*

*Voronezh State Technical University,
Russian Federation, 394026, Voronezh, Moskovsky av., 14*

**Address for correspondence: Usachev Sergey Mikhailovich,
E-mail: sergey.usachev@mail.ru*

This article describes an analytical review of current road construction in Russia. The emphasis is on the use of sophisticated and cost-effective methods for building and repairing roads. Analyzed the main factors causing rapid damage to the road surface. It is shown that concrete is an integral part of the modern road construction. For example, concrete and reinforced concrete roads capable of withstanding load transport from H10 to H30 and temperatures up to minus 40 °C. Implemented selection of composition and evaluation of the physical and mechanical properties of concrete for road construction. Designing of the composition of the concrete made in accordance with requirements of normative documents.

Keywords: road construction, concrete for roads, designing the whole, complex admixtures

Дорожная строительная отрасль это крупная отрасль, включающая проектирование, строительство, техническое обслуживание дорожных объектов, ремонтные работы, проводимые на них, выбор подходящих материалов, оборудования и техники, способов обработки, защиты дорог и многое другое.

Главной целью дорожных работ является строительство качественной

дороги, которая будет отвечать всем требованиям и долго эксплуатироваться.

Несмотря на экономический кризис и санкции, руководство страны поставило перед дорожной отраслью масштабные инфраструктурные задачи. В утвержденном проекте бюджета на 2016 г. планировалось увеличить финансирование Росавтодора на 5 млрд. руб. по сравнению с прежним планом. Теперь общим бюджетом распределяется 553 млрд. руб., из которых 141 млрд. руб. было запланировано на строительство и реконструкцию [1]. Причем, сделать акцент предполагается на региональную составляющую. Таким образом, в 2016 году в виде поддержки региональных дорожных фондов было выделено 7,5 млрд. Планируется, что в этом году будет сдано около 700 км муниципальных дорог. Приоритетным направлением в этом году будет так же содержание и ремонт автодорог, при этом темпы строительства и реконструкции не должны падать. В итоге, по указу президента РФ В.В. Путина, до конца 2018 г. 85 % протяженности федеральной дорожной сети должны отвечать всем эксплуатационным требованиям [1, 2].

Ни для кого не секрет, что заказ на строительство дорожных объектов поступает от государства. Вследствие этого работа выстраивается на основе ФЗ-94 от 21.07.2005 (ред. от 02.07.2013) «О размещении заказов на поставки товаров, выполнение работ, оказание услуг для государственных и муниципальных нужд» [3].

В нашей стране остро стоит проблема поиска более совершенных и экономически выгодных методов строительства, восстановления покрытия и ремонта дорог. Их основной целью является повышение срока службы дорожного покрытия в период их активной эксплуатации. Но, «качество качеству рознь», и в этом можно убедиться на примере дорожного строительства в России и Западных странах. Это связано с тем, что далеко не каждый европейский опыт может быть опробован и реализован в условиях нашей страны, хотя и существует тенденция заимствования опыта зарубежных стран в области строительства дорог. Такие страны как Финляндия, Канада, США, Китай и другие могут быть примером качественного строи-

тельства и длительной эксплуатации дорог.

В этой связи, министр транспорта России М.Ю. Соколов дал четкое поручение: не рассматривать новые проекты дорожного строительства и ремонта, в которых отсутствуют новые технологии. Теперь, для того чтобы представить новый проект дорожного строительства, необходимо доказать новизну и применимость методов, которые планируется использовать при выполнении проекта и его эксплуатации, показать влияние материалов на качество будущего объекта, а так же какой экономический эффект может быть достигнут при реализации проекта [4].

Однако, успешно выполнить эти планы и привести сеть федеральных и региональных дорог к нормативному состоянию невозможно без применения качественных строительных материалов и современных технологий.

В российских условиях существует множество факторов, приводящих к быстрому повреждению дорожного покрытия. К ним можно отнести следующие: сложные климатические условия, геологические характеристики почв, высокие динамические нагрузки транспорта и другие. В связи с этим, одной из главных причин разрушения дорог является неправильный выбор материалов для дорожного строительства. Подобрать оптимальные строительные материалы можно исходя из назначения дорожного покрытия и требований к автомобильной дороге, отражающих климатические условия, плотность автомобильного потока на рассматриваемом участке, средние скоростные показатели движения транспорта и другие.

Бетон является неотъемлемой частью современного дорожного строительства, так как при сегодняшних темпах возведения промышленных и жилых зон, необходимо обеспечить высокопрочные и долговечные подъездные пути. Бетонные и железобетонные дорожные покрытия производятся из тяжелых бетонов и ненапряженной арматуры, предназначены для прокладки временных и постоянных дорог, обустройства аэродромов и площадок под движение многотоннажного автотранспорта и строительной техники.

Например, современный дорожный бетон способен выдержать нагрузку транспорта от Н10 до Н30. Нагрузка Н-10 может использоваться только для проезда легковых автомашин весом не более 10 тонн, либо в качестве пешеходных зон, нагрузка Н-30 предназначена для проезда большегрузного транспорта массой до 30 тонн. Бетоны могут применяться при температурах до «минус» 40 °С в любых климатических зонах нашей страны.

Изучение свойств цементных дорожных бетонов с различными видами химических и минеральных добавок широко представлены в исследованиях [5-12].

В нашей работе выполнен подбор состава, и оценка физико-механических свойств бетонной смеси и бетона для дорожного строительства. Исходными данными являлись марка бетона по прочности – М400, марка бетонной смеси по удобоукладываемости – П-3, марка по морозостойкости – не менее F150 и маркой по водонепроницаемости более W4.

Проектирование состава бетона выполняли в соответствии с требованиями ГОСТ 27006-86 «Бетоны. Правила подбора состава» и СП 70.13330.2012 «Несущие и ограждающие конструкции» (актуализированная редакция СНиП 3.03.01-87) в следующей последовательности:

1. Установление требований к бетонной смеси (марка по удобоукладываемости) и бетону (прочности при сжатии) для дорожного строительства;
2. Определение основных свойств сырьевых материалов;
3. Подбор предварительного состава бетона без добавок, экспериментально-расчетным методом;
4. Проверка свойств предварительного состава бетона на пробных замесах с добавками с определением подвижности смеси, прочности и водопоглощения бетона;
5. Корректировка предварительного состава;
6. Испытание на морозостойкость и водонепроницаемость оптимальных составов бетона.

В качестве сырьевых материалов применялись портландцемент

ПЩ500 Д0 (ЗАО «Осколцемент»), гранитный щебень фракции 5-20 мм (ОАО «Павловск Неруд») и кварцевый песок тамбовского карьера. Все сырьевые материалы соответствуют требованиям ГОСТ 26633-2015 «Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия» в части приложения А.2 «Бетоны для дорожных и аэродромных покрытий и оснований».

В качестве химических комплексных добавок использовались пластификатор Центрамент Н-10 (Centrament N-10) и воздухововлекающая добавка Центрамент Эйр 204 (Centrament Air 204) производства фирмы MS-Chemie.

Пластификатор Центрамент Н-10 представляет собой модифицированное поверхностно-активное вещество, не содержащее компонентов вызывающих коррозию стали. Центрамент Н-10 эффективно пластифицирует при низких и высоких расходах цемента, используется для увеличения подвижности бетонных и растворных смесей, применяется для изготовления бетонных и железобетонных конструкций для гражданского, промышленного, транспортного и гидротехнического строительства.

Воздухововлекающая добавка Центрамент Эйр 204 – поверхностно-активное вещество, вовлекающее мельчайшие пузырьки воздуха и обеспечивающее стабильность воздуха в бетоне. Добавка повышает связанность и удобоукладываемость бетонной смеси, увеличивает морозостойкость и водонепроницаемость бетона. Добавка применяется для получения долговечных бетонов с повышенными требованиями по морозостойкости, в том числе в присутствии различных солей.

На первом этапе проектирования состава бетона был рассчитан предварительный бездобавочный состав, приведенный в табл. 1.

Таблица 1

Предварительный состав бетона для дорожного строительства

№ состава	Расход компонентов бетона на 1 м ³ бетона			
	цемент, кг	щебень, кг	песок, кг	вода, л
0	430	1080	700	190

На следующем этапе проверялись свойства бетонной смеси предварительного состава на пробных замесах с комплексными добавками. Дозировка пластифицирующей добавки Центрамент Н-10 изменялась от 0,25 до 0,35 %, а дозировка воздухововлекающей добавки Центрамент Эйр 204 – от 0,25 до 0,3 % в составе комплексной добавки от массы цемента. Результаты определения свойств бетонных смесей представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства бетонной смеси с комплексной добавкой Центрамент Н-10 и Центрамент Эйр 204

№ состава	Расход компонентов бетона на 1 м ³ бетона						Свойства бетонной смеси	
	цемент, кг	щебень, кг	песок, кг	вода, л	Добавки, л		осадка конуса, см	средняя плотность кг/м ³
					Н-10	Эйр		
0	430	1080	700	190	-	-	15,0	2125
1	430	1080	700	176	1,0	1,0	14,5	2260
2	430	1080	700	193	1,0	1,15	18,5	2210
3	430	1080	700	186	1,0	1,3	14,0	2245
4	430	1080	700	193	1,25	1,0	15,5	2190
5	430	1080	700	171	1,25	1,15	17,0	2210
6	430	1080	700	176	1,25	1,3	13,0	2270
7	430	1080	700	174	1,5	1,0	18,0	2300
8	430	1080	700	179	1,5	1,15	17,5	2310
9	430	1080	700	171	1,5	1,3	15,5	2260

Далее у бетонов всех составов в возрасте 28 суток были определены показатели средней плотности, прочности при сжатии и водопоглощения. Результаты определения физико-механических свойств бетона приведены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические свойства бетонов с комплексными добавками

№ состава	Свойства бетона в возрасте 28 суток		
	средняя плотность, кг/м ³	прочность при сжатии, МПа	водопоглощение, %
1	2	3	4
0	2351	37,2	5,4
1	2390	40,4	3,4
2	2305	34,8	4,2

Продолжение табл. 3

1	2	3	4
3	2341	42,5	4,0
4	2338	29,5	4,9
5	2352	37,4	5,8
6	2320	34,7	6,3
7	2346	41,9	5,0
8	2320	36,5	5,3
9	2254	31,7	5,6

Заключение. В работе приведены экспериментальные исследования влияния пластифицирующей и воздухововлекающей добавок Центрамент Н-10 и Центрамент Эйр 204 в комплексе на свойства цементного бетона для дорожного строительства марки по прочности М400. Получены оптимальные составы дорожного бетона №1, 2 и 7, которые содержат указанные добавки в малых количествах. Данные составы имеют удовлетворительные характеристики бетонной смеси, среднюю плотность бетона 2340-2390 кг/м³, водопоглощение от 3,4 до 5,0 % по массе и предел прочности при сжатии более 40 МПа. На основе проведенного исследования данные составы отобраны для проведения дальнейших испытаний на морозостойкость и водонапроницаемость.

Список литературы

1. Прокуронов Г.В. Регионам нужно научиться использовать действующие дороги, прежде чем строить новые. Доклад зам. руководителя Федерального Дорожного агентства Г. Прокуронова. Электронные текстовые дан. М. 2015. Режим доступа: <http://rosavtodor.ru/press/html>.

2. Федеральный закон от 21.07.2005 (ред. от 02.07.2013) № 94-ФЗ «О размещении заказов на поставки товаров, выполнение работ, оказание услуг для государственных и муниципальных нужд». Сборник законодательства, 2013. 114 с.

3. Инновации в дорожном строительстве - вклад в комфорт и качество. Проекты Красноярья. Региональный строительный еженедельник. Электронные текстовые данные. Красноярск. 2015. Режим доступа: <http://краспро.рф/articles/html>.

4. Бетонные дорожки: мировой опыт и перспективы в России. Технологии бетонов. 2017. № 1-2 (126-127). С. 36-38.

5. Рудаков О.Б., Усачев С.М., Леденёв А.А., Перцев В.Т. Повышение эффективности применения химических добавок для бетонов на основе поликарбасилатов. Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. №2 (30). 2013. С.49-54.

6. Перцев В.Т., Леденев А.А., Усачев С.М., Усачев А.М. Оценка реологических свойств строительных смесей с получением дополнительных количественных характеристик. Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т.18. №3. С. 394-401.

7. Артамонова О.В., Кукина О.Б., Солохин М.А. Исследование структуры и свойств цементного камня, модифицированного комплексной нанодобавкой. Деформация и разрушение материалов. 2014. № 11. С. 18-22.

8. Артамонова О.В., Кукина О.Б., Солохин М.А. Исследование кинетики гидратации и набора прочности цементного камня модифицированного комплексной нанодобавкой. Деформация и разрушение материалов и наноматериалов. 2013. С. 638-640.

9. Жариков А.А., Коннов А.А., Корнеева А.О. Мелкозернистый армированный бетон для устройства слоя покрытия автомобильных дорог. Современные проблемы строительной науки. 2017. С. 106-108.

10. Корочкин А.В. Опыт применения «тощего» бетона в конструкциях жестких и нежестких дорожных одежд. Строительные материалы. 2018. № 7. С. 20-23.

11. Эккель С.В. Некоторые вопросы строительства и ремонта цементобетонных покрытий автомобильных дорог и аэродромов. Цемент и его применение. 2017. № 6. С. 78-86.

12. Елкин С.В., Боцман А.Н., Лунев Р.С. Использование цементнобетонных покрытий в дорожном строительстве. В сборнике: Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова 2017. С. 1531-1536.

Reference

1. Prokuronov G.V. Regions need to learn how to use existing roads before building new ones. Report of the Deputy. The head of the Federal road agency G. Prokuronova. Electronic text. M. 2015. Mode of access: <http://rosavtodor.ru/press/html>.
2. Federalnyi zakon from 21.07.2005 (02.07.2013) № 94-FZ «O razmezhenie zakazov na postavky tovarov, vipolnenie rabot, okazania uslug dla gosudarstvennizh i munizipalnih sluzhb». Sobranie zakonodatelstva, 2013. 114 p.
3. Innovation in road construction-contribution to comfort and quality. Krasnojarja Projects. Regional construction weekly. Electronic text data. Krasnoyarsk. 2015. Mode of access: <http://краспро.рф/articles/html>.
4. Concrete is expensive: world experience and prospects in Russia. Concrete technology. 2017. № 1-2 (126-127). P. 36-38.
5. Rudakov O.B., Usachev S.M., Ledenev A.A., Pertsev V.T. Increase in the efficiency of application of polycarboxylate concrete admixtures. VGASU. Building and architecture. №2 (30). 2013. P. 49-54.
6. Pertsev V.T., Ledenev A.A., Usachev S.M., Usachev A.M. Evaluation of rheological properties of building mixes with obtaining additional quantitative characteristics / Kondensirovannie sredy i mezhfaznie granizy. 2016. T.18. №3. P. 394-401.
7. Artamonova O.V., Kukina O.B., Solohin M.A. Research of structure and properties of the cement stone, modified integrated nanoadmixture. Deformation and destruction of material. 2014. № 11. P. 18-22.
8. Artamonova O.V., Kukina O.B., Solohin M.A. Study of the kinetics of hydration and strength of a cement stone modified integrated nanoadmixture. Deformation and destruction of material. 2013. P. 638-640.
9. Zharikov A.A., Konnov A.A., Korneeva A.O. Reinforced concrete thin coating layer to the device of roads. Modern problems of building science.

2017. P. 106-108.

10. Korochkin A.V. Experience of applying «lean» concrete in structures of rigid and non-rigid pavement. Building materials. 2018. № 7. P. 20-23.

11. Hekkel S.V. Some questions of construction and repair of cement concrete pavements of roads and airfields. Cement and its application. 2017. № 6. P. 78-86.

12. Elkin S.V., Bozman A.N., Lunev R.S. The use of cement-concrete pavement in road construction. V zbornike: mezhdunarodnoy nauchno-technicheskoy konferencii molodyh uchenykh BGTU im V.G. Zchushova 2017. P. 1531-1536.

Усачев Сергей Михайлович – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Чурсина Мария Александровна – студент 1-го курса группы зБ3711 кафедры техно-сферной и пожарной безопасности Воронежского государственного технического университета

Ерочкина Анастасия Дмитриевна – магистрант 2-го курса группы М142 кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Мартиросян Тигран Арменович – магистрант 2-го курса группы зМ92 кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

УДК 678.762.2

**МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА
И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОНЯТИЯ
О КЛЮЧЕВЫХ ВЕЩЕСТВАХ**

С.С. Глазков

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

Адрес для переписки: Глазков Сергей Сергеевич, E-mail: glackov@mail.ru

В работе изучена кинетика взаимодействия формальдегида с этиленгликолем методом математического моделирования с применением понятий о ключевых и неключевых веществах. В основе математического моделирования лежит матричный подход из векторной алгебры, позволивший с учетом стехиометрических коэффициентов рассматриваемых реакций получить систему уравнений, содержащих дифференциальную и алгебраическую формы. За основу принята двухстадийная схема химической реакции получения устойчивого бис-гидроксиметилового эфира этиленгликоля, протекающая через образование промежуточного продукта – моно-гидроксиметилового эфира этиленгликоля. Промежуточный продукт является неустойчивым соединением, что повлияло на выбор веществ по принципу ключевые и неключевые. В условиях обратимости обеих стадий процесса показано, что удовлетворительный выход конечного продукта достигается при многократном превышении величин констант прямых реакций в сравнении с обратными.

Ключевые слова: формальдегид, этиленгликоль, ключевые и неключевые вещества, кинетика химической реакции, константы скорости

MODEL OF INTERACTION OF FORMALDEHYDE AND ETHYLENE GLYCOL WITH THE APPLICATION OF THE CONCEPT OF KEY SUBSTANCES

S.S. Glazkov

*Voronezh State Technical University,
Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20th anniversary of October, 84*

Corresponding author: Sergey Glazkov, E-mail: glackov@mail.ru

The paper studies the kinetics of the interaction of formaldehyde with ethylene glycol by the method of mathematical modeling using the concepts of key and non-key substances. The basis is the two-step scheme of the chemical reaction of obtaining stable ethylene glycol bis-hydroxymethyl ether, proceeding through the formation of an intermediate product, ethylene glycol mono-hydroxymethyl ether. Under the conditions of reversibility of both stages of the process, it was shown that a satisfactory yield of the final product is achieved with a multiple excess of the values of the constants of direct reactions in comparison with the reverse ones.

Keywords: formaldehyde, ethylene glycol, key and non-key substances, chemical reaction kinetics, rate constants

Введение. Формальдегид является кислородсодержащим органическим соединением, стоящий первым в классе альдегидов. Практически каждое из соединений возглавляющее ряд или класс химических веществ обладает определенными физико-химическими особенностями. Формальдегид, с позиций человеческой жизнедеятельности характеризуется как положительными, так и отрицательными свойствами [1]. С точки зрения последнего формальдегид или муравьиный альдегид – это бесцветный газ с резким раздражающим слизистые оболочки запахом. При длительном воздействии на организм человека способен к кумулятивному эффекту, приводящему к раз-

личным заболеваниям, в том числе и онкологического характера [2].

В молекулярной структуре формальдегида (CH_2O) карбонильная группа связана с двумя атомами водорода, что и определяет особенности этого альдегида. При растворении в воде переходит в гидратированную форму – метиленгликоль ($\text{CH}_2[\text{OH}]$) и далее в полимерные продукты – полиоксиметиленгликоли ($\text{HO}[\text{CH}_2\text{O}]_n$). Высокая реакционная способность формальдегида определила его востребованность в сфере органического синтеза различных органических веществ [3]. Однако основным применением данного соединения было и остается до сих пор производство полимерных продуктов – конденсационных смол с карбамидом, фенолом, резорцином, меламином и др. [4]. Карбамидоформальдегидные смолы (КФС) занимают в объеме мирового производства конденсационных полимеров практически 90 %, что связано с доступностью исходного сырья и востребованностью для производства клееных материалов, главным образом древесностружечных (ДССтП) и древесноволокнистых (ДВП) плит [5]. Большая часть отмеченной продукции находит применение в гражданском и промышленном строительстве, предопределившее ряд санитарно-экологических требований, обеспечивающих безопасность жизнедеятельности человека. Основой токсического воздействия на человека является остаточный свободный формальдегид способный к миграции из клееной продукции в окружающую среду. В зависимости от свободного или не связанного химически формальдегида ДССтП подразделяют на классы, регламентирующие области их применения. С целью повышения экологических показателей плит и расширения сферы их применения проводятся исследования и предлагаются различные способы модификации КФС [6]. Получили широкое применение акцепторы формальдегида в виде сорбентов на основе аэросила и различных глинистых пород способных эффективно связывать остаточный формальдегид [7]. Однако введение данных сорбентов в состав связующей композиции требует дополнительного дорогостоящего смесительного оборудования и технологических операций, приводящих к

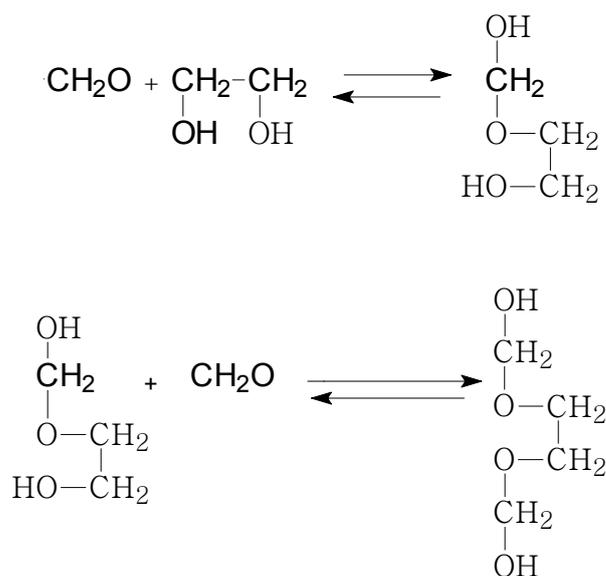
существенному удорожанию конечной продукции. Другим перспективным направлением модификации КФС является введение в состав смолы химических соединений, способных к химическому взаимодействию с остаточным формальдегидом [8]. В данном случае добиваются образования устойчивых соединений обладающих модифицирующим эффектом [9] или входящими в структуру трехмерной полимерной сетки при отверждении связующего [10]. Отмеченное направление также не лишено своих недостатков, определяемых как доступностью того или иного соединения, так и спецификой технологического режима необходимого для эффективного взаимодействия.

В последнее время получили большое распространение методы предварительного математического моделирования разрабатываемых химических процессов для оценки эффективности предлагаемого технического решения [11]. В настоящей работе рассмотрены результаты математического моделирования процесса взаимодействия формальдегида с этиленгликолем с позиций кинетики и остаточного содержания реагентов в условиях отверждения КФС при изготовлении плит. Использование этиленгликоля основано на способности спиртов реагировать с альдегидами с образованием устойчивых ацеталей [5]. С позиции технологии отверждения присутствие гидрофильного этиленгликоля способствует повышению фрагментальной подвижности макромолекулы смолы с увеличением «узлов сшивания» повышения физико-механических показателей клееной продукции. Учитывая двухатомность этиленгликоля и взаимодействие с формальдегидом в две стадии с образованием промежуточного продукта было целесообразно применение модельного подхода включающего понятие о ключевых и неключевых веществах [12]. Показано, что определенную эффективность рассмотренный процесс получает при достаточно больших соотношениях величин констант прямых и обратных химических реакций лежащих в основе данного процесса.

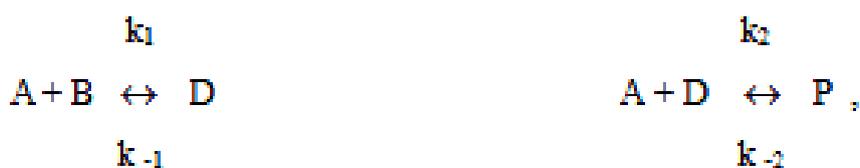
Математическая модель процесса

Иногда в химической технологии для описания протекания процесса, в частности, описание кинетики процесса, прибегают к построению математической модели. Есть различные методы решения данной задачи. Мы прибегнем к построению математической модели процесса с помощью понятия ключевых веществ, с последующим исследованием модели на ЭВМ.

Итак, имеем реакцию, а точнее – процесс, протекающий в две стадии:



Перепишем данную реакцию следующим образом:



где А – формальдегид; В – этиленгликоль; D – промежуточный продукт – моногидроксиметилловый эфир этиленгликоля; Р – полуацеталь – бис-гидроксиметилловый эфир этиленгликоля; k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} – константы скоростей соответствующих прямых и обратных реакций.

Составим матрицу стехиометрических коэффициентов для каждого компонента реакции, причем знак «-» показывает на то, что данный продукт убывает в этой реакции, а знак «+» на то, что идет процесс увеличения

концентрации этого компонента.

Данная матрица обозначается матрица X :

$$X = \begin{matrix} A \\ B \\ D \\ P \end{matrix} \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Каждый столбец является вектором изменения данного двустадийного процесса. Каждая строка показывает изменение концентраций веществ по стадиям. Данная матрица является невырожденной, т. к. строки данной матрицы линейно не зависимы.

Число нулевых строк равно двум. Следовательно, ранг матрицы равен также двум. Выберем поэтому два ключевых вещества. Пусть это будет вещество А – формальдегид и вещество Р – полуацеталь. Тогда неключевые – вещества В и D (этиленгликоль и промежуточный продукт).

Рассмотрим кинетику исследуемого процесса в виде следующего уравнения для скорости химической реакции:

$$V = X * V^S, \quad (1)$$

где V – вектор скоростей каждого компонента; X – матрица скоростей по каждому компоненту в виде:

$$X = \begin{pmatrix} v_A \\ v_B \\ v_D \\ v_P \end{pmatrix};$$

V^S – вектор скоростей по стадиям, который можно представить следующим образом:

$$V^S = \begin{bmatrix} V_1^S \\ V_2^S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 C_A C_B & -k_{-1} C_D \\ k_2 C_A C_D & -k_{-2} C_P \end{bmatrix},$$

где C_A, C_B, C_D, C_P – концентрации веществ А, В, D, Р.

Рассмотрим скорость химической реакции как изменение концентраций реагирующих веществ во времени:

$$V = \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} V_A \\ V_B \\ V_D \\ V_P \end{pmatrix}$$

Разобьём матрицу X на две подматрицы:

$$X = \begin{bmatrix} X_{\kappa} \\ X_{\text{нк}} \end{bmatrix}, \quad (2)$$

где $X_{\kappa} = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ – матрица ключевых веществ; $X_{\text{нк}} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$ – матрица неключевых веществ.

Тогда концентрацию веществ, участвующих в реакции и общую скорость процесса представим в виде следующих матриц:

$$C = \begin{bmatrix} C_{\kappa} \\ C_{\text{нк}} \end{bmatrix} \text{ и } V = \begin{bmatrix} V_{\kappa} \\ V_{\text{нк}} \end{bmatrix},$$

где $C_{\kappa} = \begin{bmatrix} C_A \\ C_P \end{bmatrix}$ и $C_{\text{нк}} = \begin{bmatrix} C_B \\ C_D \end{bmatrix}$.

Соответствующие скорости по ключевым и неключевым веществам запишем в дифференциальном виде:

$$V_k = \begin{bmatrix} \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_P}{dt} \end{bmatrix} \text{ и } V_{hk} = \begin{bmatrix} \frac{dC_B}{dt} \\ \frac{dC_D}{dt} \end{bmatrix}.$$

Подставим матрицу X в виде уравнения (2) в исходное уравнение (1), что в матричной форме будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{bmatrix} X_k \\ X_{hk} \end{bmatrix} \cdot V^S = \begin{bmatrix} V_k \\ V_{hk} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} X_k V^S \\ X_{hk} V^S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V_k \\ V_{hk} \end{bmatrix}.$$

По условию равенства векторов можно записать дифференциальную форму уравнения математической модели процесса:

$$V_k = X_k \cdot V^S, \quad (3)$$

и в алгебраическом виде:

$$V_{hk} = X_{hk} \cdot V^S. \quad (4)$$

Рассмотрим уравнение (3) в развернутом матричном виде:

$$\begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_1 C_A C_B & -k_{-1} C_D \\ k_2 C_A C_D & -k_{-2} C_P \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_P}{dt} \end{bmatrix}$$

или

$$\begin{bmatrix} k_{-1} C_D - k_1 C_A C_B + k_{-2} C_P - k_2 C_A C_D \\ k_2 C_A C_D - k_{-2} C_P \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_P}{dt} \end{bmatrix}.$$

По условию равенства векторов можно для дифференциальной формы записать следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = k_{-1}C_D - k_1C_AC_B + k_{-2}C_P - k_2C_AC_D \\ \frac{dC_P}{dt} = k_2C_AC_D - k_{-2}C_P \end{cases} \quad (5)$$

Построим алгебраическую систему уравнений математической модели. Так как матрица X_k является невырожденной, следовательно, она имеет обратную матрицу X_k^{-1} , которая нам необходима для построения модели:

$$X_{k^{-1}} = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Умножим обе части уравнения (3) на матрицу $X_{k^{-1}}$:

$$X_{k^{-1}} \cdot V_k = X_k \cdot V^S \cdot X_{k^{-1}}, \text{ а так как } X_{k^{-1}} \cdot X_k = 1, \text{ то получим}$$

$$V^S = X_{k^{-1}} \cdot V_k$$

Подставим полученное значение V^S в уравнение (4), получим:

$$V_{nk} = X_{nk} \cdot X_{k^{-1}} \cdot V_k$$

Введем обозначение $U_{nk} = X_{nk} \cdot X_{k^{-1}}$, где U_{nk} – матрица преобразования. Тогда получим

$$V_{nk} = U_{nk} \cdot V_k$$

или в дифференциальной форме

$$\frac{dC_{nk}}{dt} = U_{nk} \cdot \frac{dC_k}{dt}$$

Проинтегрируем последнее уравнение в интервале времени от 0 до t, получим следующее выражение:

$$C_{nk} = C_{nk}^0 + U_{nk}(C_k - C_k^0),$$

где $C_{nk}^0 = \begin{bmatrix} C_B^0 \\ C_D^0 \end{bmatrix}$ – начальные концентрации этиленгликоля и промежуточного продукта в начальный момент времени; $C_k^0 = \begin{bmatrix} C_A^0 \\ C_P^0 \end{bmatrix}$ – начальные концентрации формальдегида и полуацетала в нулевой момент времени; $C_k = \begin{bmatrix} C_A \\ C_P \end{bmatrix}$ – текущие концентрации формальдегида и полуацетала; $C_{nk} = \begin{bmatrix} C_B \\ C_D \end{bmatrix}$ – текущие концентрации этиленгликоля и промежуточного продукта.

Согласно введенному ранее уравнению для матрицы преобразования $U_{nk} = X_{nk} \cdot X_k^{-1}$ проведем следующие преобразования в матричной форме:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ -1 & -2 \end{bmatrix}; \\ \begin{bmatrix} C_B \\ C_D \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} C_B^0 \\ C_D^0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ -1 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_A & -C_A^0 \\ C_P & -C_P^0 \end{bmatrix}; \\ \begin{bmatrix} C_B \\ C_D \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} C_B^0 - C_A + C_A^0 - C_P + C_P^0 \\ C_D^0 - C_A + C_A^0 - 2C_P + 2C_P^0 \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

В начальный момент времени $C_D^0 = C_P^0 = 0$. Учитывая это, получим систему алгебраических уравнений модели данного процесса

$$\begin{cases} C_B = C_B^0 - C_A + C_A^0 - C_P \\ C_D = -C_A + C_A^0 - 2C_P \end{cases} \quad (6)$$

Для выполнения анализа запишем дифференциальные и алгебраиче-

ские уравнения в одну систему.

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= k_{-1}C_D - k_1C_AC_B + k_{-2}C_P - k_2C_AC_D \\ \frac{dC_P}{dt} &= k_2C_AC_D - k_{-2}C_P \\ C_B &= C_B^0 - C_A + C_A^0 - C_P \\ C_D &= -C_A + C_A^0 - 2C_P, \end{aligned} \quad (7)$$

где C_A – концентрация формальдегида; C_B – концентрация этиленгликоля; C_D – концентрация моногидроксиметилового эфира этиленгликоля – промежуточный продукт; C_P – концентрация бис-гидроксиметилового эфира этиленгликоля – конечный продукт.

Введем для анализа математической модели на ЭВМ следующие обозначения:

$$\frac{dC_A}{dt} = Z(1); \quad \frac{dC_P}{dt} = Z(4); \quad k_i = M(i); \quad C_i^0 = Y_{(i)}^0; \quad C_i = Y_{(i)}.$$

Модель примет вид:

$$\begin{aligned} & \{ Z(1) = -M(1)Y(1)Y(2) + M(2)Y(3) - M(3)Y(1)Y(3) + M(4)Y(4) \\ & | \\ & | Z(4) = M(3)Y(1)Y(3) - M(4)Y(4) \\ & \} \\ & | Y(2) = Y_0(2) - Y(1) + Y_0(1) - Y(4) \\ & | \\ & | Y(3) = -Y(1) + Y_0(1) - 2Y(4). \end{aligned}$$

$Z(1)$ – изменение концентрации формальдегида во времени;

$Z(4)$ – изменение концентрации полуацетала во времени;

- Y(1) – концентрация формальдегида;
- Y(2) – концентрация этиленгликоля;
- Y(3) – концентрация промежуточного продукта;
- Y(4) – концентрация полуацеталя;
- Y0(1) – начальная концентрация формальдегида;
- Y0(2) – начальная концентрация этиленгликоля.

Данные анализа математической модели на ЭВМ

Вводимые данные:

Число дифференциальных уравнений.....	2
Число участвующих компонентов Y.....	4
Начальные значения Y0(I):	
Y0(1).....	1
Y0(2).....	0,5
Y0(3).....	0
Y0(4).....	0
Начальные значения.....	$X = X_0 = 0$
Верхний предел интегрирования.....	$R = 10$
Приращение.....	$X = 1$
Шаг интегрирования.....	0,25

Данные анализа, выходящие на ЭВМ, приведены в табл. 1.

По данным анализа математической модели на ЭВМ, мы получили определенную картину. Вводимые методом подбора различные параметры $M(I)$, соответствующие константам химических реакций процесса, мы получали различные зависимости концентраций реагирующих веществ от времени.

Таблица 1

Данные анализа, выводимые на ЭВМ

№ варианта	Вещество	Индекс вводимого вещества	Параметр M(I)		Данные анализа, выводимые на ЭВМ									
					X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀
1	формальдегид	Y(1)	M(1)	0,3	0,85	0,63	0,58	0,51	0,45	0,41	0,37	0,32	0,24	0,18
	этиленгликоль	Y(2)	M(2)	0,2	0,42	0,36	0,29	0,22	0,21	0,18	0,15	0,13	0,12	0,11
	моноэфир	Y(3)	M(3)	0,1	0,18	0,29	0,41	0,42	0,39	0,37	0,36	0,35	0,35	0,35
	этиленгликоля бис эфир	Y(4)	M(4)	0,01	0,09	0,15	0,22	0,31	0,32	0,33	0,31	0,31	0,3	0,3
2	формальдегид	Y(1)	M(1)	0,1	0,82	0,67	0,52	0,45	0,41	0,41	0,35	0,33	0,29	0,27
	этиленгликоль	Y(2)	M(2)	0,01	0,37	0,31	0,24	0,23	0,22	0,2	0,197	0,195	0,194	0,193
	моноэфир	Y(3)	M(3)	0,2	0,15	0,3	0,37	0,51	0,48	0,37	0,35	0,33	0,31	0,27
	этиленгликоля бис эфир (полуацеталь)	Y(4)	M(4)	0,02	0,11	0,22	0,29	0,35	0,39	0,42	0,44	0,46	0,49	0,51
3	формальдегид	Y(1)	M(1)	0,1	0,67	0,3	0,18	0,11	0,092	0,092	0,091	0,09	0,09	0,08
	этиленгликоль	Y(2)	M(2)	0,001	0,37	0,34	0,29	0,28	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24
	моноэфир	Y(3)	M(3)	0,09	0,25	0,46	0,55	0,53	0,47	0,4	0,38	0,37	0,36	0,34
	этиленгликоля бис эфир (полуацеталь)	Y(4)	M(4)	0,009	0,13	0,23	0,32	0,34	0,37	0,42	0,43	0,45	0,47	0,5

Сравнивая полученные данные можно сделать вывод, что математическая модель составлена верно. Во всех трех случаях концентрация исходного вещества А (формальдегид) падает, концентрация конечного продукта (бисгидроксиметиловый эфир этиленгликоля) возрастает, при этом идет также убывание концентрации этиленгликоля. Промежуточный продукт (моногидроксиметиловый эфир этиленгликоля) сначала резко (в большинстве случаев) образуется, а потом протекает постепенный его расход.

В первом случае имеем $k_1 = 0,3$; $k_{-1} = 0,2$; $k_2 = 0,1$; $k_{-2} = 0,01$.

Суммарные константы химических реакций I-ой и II-ой стадии будут соответственно равны:

$$k^I = \frac{0,3}{0,2} = 1,5 \quad k^{II} = \frac{0,1}{0,01} = 10$$

При повышении константы II-ой стадии мы наблюдаем плавное уменьшение исходных веществ. Концентрации промежуточного и конечного продукта возрастают соответственно.

Во втором случае $k_1 = 0,1$; $k_{-1} = 0,01$; $k_2 = 0,2$; $k_{-2} = 0,02$.

$k^I = k^{II} = 10 \Rightarrow$ константы химических реакций велики и равны на каждой стадии.

В данном случае мы имеем выход конечного продукта несколько больший, чем в первом случае. Как видно, здесь концентрация конечного продукта несколько выше, чем в первом случае из-за увеличения константы скорости второй стадии в прямой реакции.

В третьем случае $K_1=0,1$; $k_{-1} = 0,001$; $k_2 = 0,09$; $k_{-2} = 0,009$; $k^I = 100$; $k^{II} = 10$

Здесь концентрация этиленгликоля неуклонно уменьшается. Выход конечного продукта, несколько меньше, чем во втором случае. Константы подобраны таким образом, что константа химической реакции I-ой стадии на порядок выше константы химической реакции II-ой стадии. Этим достигается стабильность процесса, достаточный выход конечного продукта для данного синтеза (около 50 %) и практически полная конверсия исходных веществ – этиленгликоля и формальдегида.

Заключение. Производство бисгидроксиметилового эфира этиленгликоля является синтезом на основе формальдегида, так как данный синтез основан на характерной для альдегидов реакции присоединения спиртов. В данном случае процесс образования конечного продукта протекает в две стадии, обе из которых имеют обратимый характер

По данным химическим реакциям была построена и проанализирована математическая модель с использованием понятия о ключевых веществах.

Анализ был произведен на ЭВМ и показал, что данный процесс можно осуществить при очень больших соотношениях прямых и обратных констант химических реакций.

Список литературы

1. Бартон Д. Общая органическая химия. М.: Химия, 1982. 856 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Учебник для вузов. 4 – изд., перераб. и доп. / Стереотипное издание. М.: Альянс, 2016. 592 с.
3. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990. 751 с.
4. Радионович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
5. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. М.: Книга по Требованию, 2013. 318 с.
6. Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза. М.: Химия, 1968. 848 с.
7. Siimer K. Thermal behaviour of melamine-modified urea formaldehyde resins / K. Siimer, T. Kaljuvee, T. Pehk, I. Lasn // March 2010 *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 99(3):755-762. DOI: 10.1007/s10973-009-0617-z.
8. Siimer K. Thermal behaviour of urea-formaldehyde resins during curing / K. Siimer, T. Kaljuvee, P. Christjanson // May 2003 *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 72(2): 607-617. DOI: 10.1023/A:1024590019244.
9. Gonçalves C. Impact of the Synthesis Procedure on Urea-Formaldehyde Resins Prepared by Alkaline-Acid Process / C. Gonçalves, J. Pereira, N. Paiva // March 2019 *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58(14), DOI: 10.1021/acs.iecr.8b06043.
10. Pereira M. Low-cost natural binder for particleboards production: study of manufacture conditions and stability / M. Pereira, J. Pereira // January 2019 *International Journal of Adhesion and Adhesives*. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.01.019.
11. Gonçalves M. Chemical composition of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resins assessed by near-infrared (NIR) spectroscopy / M. Gonçalves, N. T. Paiva, F. João // January 2019. *International Journal of Adhesion and Adhe-*

sives.DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.01.021.

12. Adawiah, R. Addition of urea as formaldehyde scavenger for low molecular weight phenol formaldehyde treated compregwood / R. Adawiah, A Zaidon, FA NurIzreen, ES Bakar, S.-M. Hamami, MT Paridah // Journal of Tropical Forest Science. 2013. no. 7. P. 1013-1022.

Reference

1. Barton D. General organic chemistry. M.: Chemistry, 1982. 856 p.
2. Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. Textbook for universities. 4 - ed., Pererab. and add. / Stereotypical edition. M.: Alliance 2016. 592 p.
3. Neyland O.Ya. Organic chemistry. M.: Higher School, 1990. 751 p.
4. Radionovich V.A., Havin Z.Ya. Brief chemical reference. L.: Chemistry, 1991. 432 p.
5. Mechanisms of reactions in organic chemistry / P. Sykes. M.: Book on Demand, 2013. 318 p.
6. Yukelson I.I. Technology of the main organic synthesis. M.: Chemistry, 1968. 848 p.
7. Siimer K. Thermal behaviour of melamine-modified urea-formaldehyde resins / K. Siimer, T. Kaljuvee, T.Pehk, I. Lasn // March 2010 Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 99(3):755-762. DOI: 10.1007/s10973-009-0617-z.
8. Siimer K. Thermal behaviour of urea-formaldehyde resins during curing / K. Siimer, T.Kaljuvee, P. Christjanson // May 2003 Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 72(2):607-617. DOI: 10.1023/A:1024590019244.
9. Gonçalves C. Impact of the Synthesis Procedure on Urea-Formaldehyde Resins Prepared by Alkaline-Acid Process / C. Gonçalves, J. Pereira, N. Paiva // March 2019 Industrial & Engineering Chemistry Research 58(14), DOI: 10.1021/acs.iecr.8b06043.
10. Pereira M. Low-cost natural binder for particleboards production: study

of manufacture conditions and stability/M. Pereira, J. Pereira // January 2019 International Journal of Adhesion and Adhesives. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.01.019.

11. Gonçalves M. Chemical composition of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resins assessed by near-infrared (NIR) spectroscopy / M. Gonçalves, N.T. Paiva, F. João // January 2019. International Journal of Adhesion and Adhesives. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.01.021.

12. Adawiah, R. Addition of urea as formaldehyde scavenger for low molecular weight phenol formaldehyde treated compregwood / R. Adawiah, A Zaidon, FA NurIzreen, ES Bakar, S.-M. Hamami, MT Paridah // Journal of Tropical Forest Science. 2013. no. 7. P. 1013-1022.

Глазков Сергей Сергеевич – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

УДК 543.4:691

**СПОСОБ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЭВТРОФИКАЦИИ
И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ САМОРЕГУЛЯЦИИ
В МАЛЫХ ВОДОЁМАХ (ОЗЕРАХ, ПРУДАХ)**

Д.И. Шуваев^{1}, М.С. Букша², С.Ю. Беляев³*

*¹Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

*²Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,
Российская Федерация, 394036 г. Воронеж, ул. Студенческая, 10*

*³Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная
академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
Российская Федерация, 394064, г. Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54а*

** Адрес для переписки: Шуваев Дмитрий Игоревич,*

E-mail: Lepiord@yandex.ru

Данная статья затрагивает проблему загрязнения и эвтрофикации малых водоемов. Представлена их опасность, приведены виды загрязнений: механический, химический и биологический; методы очистки: химический, механический, биологический и с помощью ультрафиолета; указаны известные способы борьбы с эвтрофикацией: путем опорожнения водоема, зарыбления водоема растительноядными рыбами с дополнительной альголизацией, с помощью механической очистки. Затронута характеристика активного ила – определение, способ использования. Протестирован способ отдельного переселения активного ила из здорового водоема в больной. Место тестирования – пруд Безымянный. Показано, что активный ил, используемый вне установок, может быть эффективно использован для очищения и восстановления процессов саморегуляции в малых водоемах. Указанный способ позволяет предотвратить эвтрофикацию в водоемах малых размеров там, где использование других методов будет нерентабельным.

Ключевые слова: водоём, метод, активный ил, разложение, эвтрофикация

**METHOD OF PREVENTION OF EUTROPHICATION AND
RECOVERY PROCESSES OF SELF-REGULATION IN SMALL
WATER BODIES (LAKES, PONDS)**

I.D. Shuvaev^{1}, M.S. Buksha², S.Yu. Belyaev³*

¹*Voronezh State Technical University, Russian Federation,
394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktiabria, 84*

²*Voronezh State Medical University, Russian Federation,
394006, Voronezh, ul. Student, 10*

³*«Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky
and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh),
394064, Russian Federation, Voronezh, ul. St. Bol'shevnikov, 54a*

**Corresponding author: Shuvaev Dmitry Igorevich, E-mail: Lepiord@yandex.ru*

This article touches upon the problem of pollution and eutrophication of small water bodies. The danger, given the types of pollution : mechanical, chemical and biological; treatment methods : chemical, mechanical, biological and by ultraviolet light are known methods of combating eutrophication : by emptying of the reservoir, stocking of herbivorous fish pond with additional legalizacia, with mechanical cleaning. The characteristic of activated sludge – definition, method of use. The method of separate migration of activated sludge from a healthy pond to the patient was tested. The test location – the Nameless pond. It is shown that the activated sludge used outside the plants can be effectively used for purification and restoration of self-regulation processes in small reservoirs. This method allows to prevent eutrophication in small water bodies where the use of other methods will be unprofitable.

Keywords: pond, method, activated sludge, decomposition, eutrophication

Введение. Эвтрофикация – биологическое загрязнение водоёмов. Появляется в результате избыточного «цветения» синезеленых водорослей – в

водоеме усиливаются процессы разложения, накапливаются органические вещества и продукты их распада, кислородная продуктивность клеток падает. Появляется опасность для окружающей среды и человека [1].

Эвтрофикация может привести к массовой гибели рыб в водоёмах от нехватки кислорода [2], вымиранию водоёмов в результате ухудшения качества воды и, как следствие, гибели большей части флоры и фауны [3], отравлению окружающей среды, в том числе и человека, ядами, которые содержатся в заросших водоемах [4].

Загрязнения малых и средних водоёмов. Озёра и пруды – водоёмы замкнутые. Характеризуются слабой проточностью или же полным отсутствием смены воды. Если водоём проточный, то в него с потоком воды могут быть занесены твёрдые частицы, которые будут постепенно накапливаться и оседать на дне. Из-за этого изменится форма дна и берегов, водоём измельчится, а прибрежная зона зарастет растительностью. Различают загрязнения:

Механические – в водоеме накапливается мусор, песок, галька, глина в недопустимых количествах.

Химические – растворение в водоёме различного рода веществ. Степень опасности зависит от концентрации их в воде.

Биологические – загрязнение водоема микроорганизмами или инородными бактериями [5].

Очистка малых водоемов. Перед тем, как приступить к очистке малых водоемов, следует учесть некоторые особенности: доступность зоны, в которой находится пруд или озеро, возможность водопонижения, обработка берега водоёма – если выполнять её неаккуратно, берег может обрушиться, что станет угрозой для находящихся рядом зданий и сооружений [6]. Методы очистки:

Химический. Направлен на изменение состава воды в водоеме. Суть метода заключается в обработке воды различными добавками, как правило – альгицидами, соединениями на основе меди, как например сульфат меди

или хелатные коммуну меди, предназначенными для борьбы с водорослями. Использовать альгициды следует осторожно – быстрый распад цветущих водорослей может привести к выделению в воду высокой концентрации токсинов [7].

Механический. Можно провести как со спуском воды через дренажную канаву в резервуар, так и без него. Без спуска воды – плавающий на поверхности водоема мусор собирается сачком, а лежащий на дне – неводом из сети с мелкими ячейками. Спустив же воду, со дна собирают весь мусор и посторонние предметы.

Очистка с помощью ультрафиолета. В водоём погружают сосуд с ультрафиолетовой лампой, снабженный очистным механизмом.

Биологический – очищение водоёма с помощью микроорганизмов.

Эти методы могут быть применены как отдельно друг от друга, так и поочередно [6].

Применение активного ила

Активный ил – комплекс микроорганизмов, компонентами которого могут являться амебы, бактерии, простейшие микроорганизмы, черви, коловратки, инфузории, грибы. Предназначен для биологического очищения стоков. Происходит очищение за счет биохимического окисления, биосорбции и поглощения органики микроорганизмами [8].

В настоящее время очищение водоемов активным илом происходит, как правило, при использовании специальных установок. Преимущество использования таких установок заключается в практически полном очищении воды, экологичности, устойчивости. Из недостатков – высокие энергозатраты, финансовые и эксплуатационные расходы, а так же необходимость в высококвалифицированном персонале, что делает использование таких установок для очистки водоемов малых размеров неперспективным мероприятием [9].

Известен способ очистки водоемов, предусматривающий опорожне-

ние водоема, отвод вновь поступающей воды, последующую сушку сплавинных растительных накоплений и донных отложений путем нарезки дренажных траншей и разработку сплавинных растительных накоплений и донных отложений с помощью ковша экскаватора. Предварительно по периметру водоема прокладывают дорожную трассу для перемещения экскаватора. Вдоль берега водоема выкапывают осушительную канаву с коллекторами для установки насосов, оставляя при этом некопанный участок - перемычку. Выгружаемые сплавинные растительные накопления и донные отложения укладывают экскаватором за дорожную трассу на землю, образуя пологий отвал. Производят опорожнение водоема от имеющейся воды с последующей естественной сушкой массы сплавинных растительных накоплений и донных отложений, после чего агрегатами, заезжающими по перемычке, нарезают дренажные траншеи с повторением естественной сушки. Затем всю имеющуюся высохшую массу сжигают на месте [10].

Известен способ предотвращения «цветения» синезеленых водорослей и очистки водоёмов, предусматривающий зарыбление водоема растительноядными рыбами – белым и пестрым толстолобиками - и альголизацию в зимнее время суспензией штамма *Chlorella vulgaris* BIN [11].

Известен способ биологической очистки сточных вод, который включает механическую очистку сточных вод в первичном отстойнике, после которой сточные воды подают в биоактиватор с микрофлорой, в котором поддерживают наличие зон с разнородной по содержанию кислорода средой путем регулируемого ввода кислорода, и далее смесь сточных вод с активным илом поступает во вторичный отстойник для разделения на очищенную сточную воду и активный ил, который постоянно возвращают в начало биоактиватора [12].

Объекты и методы исследований

В ходе эксперимента был использован метод очищения водоема активным илом. Для проведения эксперимента был выбран пруд Безымянный.

Активный ил собирался методом отдельного водозачёрпывания и последующего отделения организмов от воды, что осуществлялось с помощью фильтрации, доставленной на поверхность воды через фильтр. Сбор осуществлялся в чистом не зарастающем водоёме (пруд Дальний) с высоким содержанием растворённого в воде кислорода и низким содержанием ионов аммония. В апреле 2016 года было собрано 12 литров взвеси с микроорганизмами и переселено в пруд Безымянный. В конце июня 2017г. переселение активного ила повторили.

Для исследования эффективности действия природного активного ила перед внесением в пруды замеры в этих водоёмах показатели рН, содержание кислорода, содержание аммонийного азота. Содержание кислорода определяли с помощью набора «Tetra Test O₂».

Кислотность водной среды определяли с помощью Теста TetraTest РН, (пресноводный).

В июне замеры этих показателей повторили.

В конце июня 2017 г. произвели контрольные замеры, в сентябре снова измерили концентрацию кислорода, аммония и рН. Для определения эффективности способа в 2016 и 2017 году построена данная таблица

Таблица 1

Содержание аммония в прудах в ходе эксперимента

Дата измерения	Концентрация аммония в пруду
15 мая 2015г.	1,4мг/л
15 июня 2015г.	1,1мг/л
18 июля 2015г.	1мг/л
15 апреля 2016г. (До переселения)	1,3мг/л
15 июля 2016г. (После переселения)	0,9мг/л
15 сентября 2016г. (После переселения)	1,3мг/л
15 июня 2017г. (До переселения)	0,2мг/л

В период с июня 2016 по октябрь 2017 года проводились контрольные исследования рыбы, пойманной в пруду.

Таблица 2

Пруд.	Количество больных рыб до и после эксперимента		
	Количество больных рыб в % от всего улова до переселения активного ила.	Количество больных рыб в % от всего улова после переселения активного ила.	
	2015г.	2016г.	2017г.
Безымянный	65%	60%	30%

Обсуждение результатов

Не смотря на общепринятое очищение водоемов активным илом с помощью специальных установок, отдельное его использование так же является эффективным. Низкая стоимость приобретения, доступность, восстановление процессов саморегуляции и очищение водоёма, отсутствие необходимости в дополнительных действиях и экологичность делает метод переселения активного ила в малые водоемы целесообразным.

Выводы. «Цветение» водоемов – опасное явление. Труднодоступность малых водоёмов эту опасность усугубляет. Предложенный способ использования активного ила хорошо показал себя на практике и способен решить проблему с эвтрофикацией в тех местах, где применение другие способов будет или сложно реализовать, или затраты будут большими.

Список литературы

1. Д.И. Шуваев, О. Б. Кукина, Д.С. Букша. Проблема предотвращения и борьбы с эвтрофикацией в водоемах / Научный журнал «Химия, физика и механика материалов». ВГТУ. 2018. №4(19). С. 54-70.
2. Замор рыбы / Электронный журнал - охота и рыбалка в России и за рубежом. 2011.
3. Melanie Kaebnick Brett A. Neilan. Ecological and molecular investigations of cyanotoxin production / FEMS Microbiology Ecology / 2001, Том: 35, выпуск: 1. С. 1-9.
4. Giliane Zanchett, Eduardo C. Oliveira-Filho. Cyanobacteria and Cyanotoxins: From Impacts on Aquatic Ecosystems and Human Health to Anticarcinogenic Effects / Toxins (Basel) / 2013.

5. Как очистить пруд или небольшой водоем своими руками / Электронный журнал Lanshaft – все о ландшафтном дизайне. 2015.
6. Особенности очистки малых водоемов / Очистка водоемов / Официальный сайт компании «Гидрострой». 2018.
7. Algae Control Methods to Prevent Algal Blooms / site LG Sonic / 2018.
8. Водосток / Септики, автономная канализация / Howseptic – Септики, автономная канализация для дома: советы, инструкции. 2018.
9. Eawag (Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology), Dorothee Spuhler (seecon international gmbh). Activated sludge / Compendium of Sanitation Systems and Technologies. 2nd Revised Edition. 2018.
10. Способ очистки зарастающих и заросших озер: пат. RU 2 308 564 Российская федерация: E02B15, E02B3/02 В. И. Иванов, Д. В. Иванов, Н. К. Кириллов; патентообладатель В. И. Иванов; заявл. 20.10.2007.
11. Способ борьбы с «цветением» водоемов синезелеными водорослями: пат. RU 2 263 141 Российская федерация: C12N1/12, C02F3/32, C12N1/12, C12R1:89 Н. И. Богданов, Б. В. Абрамов, В. К. Парамонов; патентообладатель(и) Н. И. Богданов, Б. И. Абрамов, В. К. Парамонов; заявл. 18.08.2003.
12. Способ биологической очистки сточных вод: пат. RU 2 296 110 Российская федерация: C02F3/30 А. М. Халемский, Э. М. Швец; патентообладатель общество с ограниченной ответственностью «Урал Процесс Инжиниринг Компания» (УПЕК) (RU); заявл. 15.08.2005.

References

1. D. I. Shuvaev, O. B. Kukina, D. S. Buksha. The problem of prevention and control of eutrophication in water bodies / Scientific journal «Chemistry, physics and mechanics of materials» VSTU. 2018. №4(19). P. 54-70.
2. Zamor fish / Electronic journal - hunting and fishing in Russia and abroad. 2011.

3. Melanie Kaebernick Brett A. Neilan. Ecological and molecular investigations of cyanotoxin production / FEMS Microbiology Ecology / 2001, Volume: 35, issue: 1. P. 1-9.

4. Giliane Zanchett, Eduardo C. Oliveira-Filho. Cyanobacteria and Cyanotoxins: From Impacts on Aquatic Ecosystems and Human Health to Anticarcinogenic Effects / Toxins (Basel) / 2013.

5. How to clean a pond or a small pond with your own hands / electronic magazine Lanshaft – all about landscape design. 2015.

6. Features of cleaning of small reservoirs / Cleaning of reservoirs / the Official website of the Hidrostroy company. 2018.

7. Algae Control Methods to Prevent Algal Blooms / site LG Sonic / 2018.

8. Drain / Septic tank, Autonomous sewer / Howseptic Septic tank, Autonomous sewer for home: tips, instructions. 2018.

9. Eawag (Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology), Dorothee Spuhler (seecon international gmbh). Activated sludge / Compendium of Sanitation Systems and Technologies. 2nd Revised Edition. 2018.

10. the Method of cleaning the overgrown and weedy in the lakes: Pat. RU 308 2 564 Russian Federation: E02B15, E02B3/02 V. I. Ivanov, D. V. Ivanov, N. K. Kirillov; patentee V. I. Ivanov.] 20.10.2007.

11. Way of dealing with the «bloom» of water bodies blue-green algae: Pat. RU 2 263 141 Russian Federation: C12N1/12, C02F3/32, C12N1/12, C12R1:89 N. I. Bogdanov, B. V. Abramov, V. K. Paramonov; patent holder(s) N. I. Bogdanov, B. I. Abramov, V. K. Paramonov; declared. 18.08.2003.

12. Method of biological wastewater treatment: Pat. RU 2 296 110 Russian Federation: C02F3/30 Helemskii A. M., E. M. Shvets; the patent owner the limited liability company «Ural Process Engineering Company» (PUT) (RU); Appl. 15.08.2005.

Шуваев Дмитрий Игоревич – студент группы Б3131 строительного-технологического факультета Воронежского государственного технического университета

Букша Максим Сергеевич – студент лечебного факультета Воронежского государственного медицинского университета им. Н.Н. Бурденко

Беляев Семен Юрьевич – курсант 471 учебной группы Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

№ 2 (21), 2019

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 10.06.2019.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 24,8. Уч.-изд. л. 10,2.
Тираж 500 экз. Заказ № 104
Цена свободная*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394026 Воронеж, Московский проспект, 14

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84